Chemie

Über die Fluorierung des Triphosphornitrilchlorids.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Bonn.

Vorgelegt von

Hans Külkens

aus Remscheid.

1 9 3 8

Druck: J. Borowsky, Köln, Aachenerstraße 26. Fernruf 51990.

I. Berichterstatter: Prof.Dr.O.Schmitz-Dumont

II. Berichterstatter: Prof.Dr.Dr.ing.e.h.P.Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter!

Die vorliegende Arbeit wurde in der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O.Schmitz-Dumont, sei für die Anregung zu der Arbeit , sein reges Interesse und seine dauernde fördernde Beratung mein allerherzlichster Dank ausgesprochen.

Inhalt.

Seite

Theoretischer Teil.

Polymerisationen in der anorganischen Chemie. 5
Die Phosphornitrilchloride. 6
Konstitution der Phosphornitrilchloride. 6
Substitutionsprodukte der Phosphornitrilchloride. 8
Fluorierungsmethoden im allgemeinen. 1o
Die Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Zinkfluorid. 12
Die Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid. 12
Die Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Silberfluorid. 12
Der Verlauf der Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid. 13

Die Reaktionsprodukte: 14

Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid. 16
Physikalische Eigenschaften. 17
Chemisches Verhalten. 17
Thermisches Verhalten. 17
Konstitution. 2o

Andere Reaktionsprodukte. 21

Mechanismus der Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid. 21
Eine komplexe Fluorosäure des Triphosphornitrilfluorids. 22
Möglichkeit zur Darstellung von Triphosphornitrilfluorid. 23.

Zusammenfassung. 24

Seite

Praktischer Teil.

Darstellung des Triphosphornitrilchlorids. 25
Analyse des Triphosphornitrilchlorids. 25
Umsatz des Triphosphornitrilchlorids mit Zinkfluorid. 26
Analyse des Reaktionsproduktes. 27
Umsatz von Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid. 28
1. Vorversuch im Glaskolben. (Schnelle Temperatursteigerung). 28
Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des $N_3P_3F_8(H_3O)_2$. 3o
2. Vorversuch im Glaskolben. (Langsame Temperatursteigerung). 33
3. Vorversuch im Kupferkolben. 33
Versuch zur Darstellung größerer Mengen Phosphornitrilfluoride. 35
Fraktionierung des Reaktionsproduktes. 35
Fraktion 62° - $1oo^o$. 36
Fraktion $1oo^o$ - $11o^o$. 37
Tetraphosphornitril-dichlor-hexa-fluorid. 39
Analyse . 39
Molekulargewichtsbestimmung. 4o
Dampfdichte. 41
Schmelzpunkt. 43
Siedepunkt. 44
Dichte. 46
Umsatz von Phosphornitril-Kautschuk mit Bleifluorid. 48
Umsatz von Triphosphornitrilchlorid mit Silberfluorid. 48
Umsatz von Triphosphornitrilchlorid-Dampf mit Silberfluorid. 5o
1. Versuch 5o
2. Versuch 51
3. Versuch 51
4. Versuch 52
5. Versuch 53
Geschmolzenes Triphosphornitrilchlorid und Silberfluorid. 55

THEORETISCHER TEIL.

Polymerisationen in der anorganischen Chemie.

Wenn man in der Chemie von Polymerisationen - oder mit anderen Worten von Molekülvergrößerungen durch Aneinanderlagerung gleichartiger Baugruppen - spricht, ist man leicht versucht, diese nur auf dem Gebiet der Kohlenstoffchemie anzunehmen. Hier sind sie in zahlreichen Fällen eingehend untersucht. In der anorganischen Chemie trifft man derartige Polymerisationsvorgänge selten an; meistens handelt es sich um Polykondensationen , wie wir sie z.B. bei der Bildung von Isopolysäuren vorfinden. Die Polymerisationsfähigkeit organischer Verbindungen beruht meist auf der Anwesenheit einer oder mehrerer additionsfähiger Doppel- oder Dreifachbindungen. Bei der Seltenheit , mit der anorganische Moleküle mit solchen additionsfähigen Atombindungen anzutreffen sind, ist es nicht erstaunlich, daß echte Polymerisationen in der anorganischen Chemie so wenig bekannt sind. Wohl kennt man eine große Zahl hochpolymerer Stoffe wie Phospham $(PN_2H)_x$ und die Reihe der Siloxene u.a., jedoch sind die niederen Polymeren sowie das Monomere meist unbekannt. Wenn man von der Dimerisation des NO_2 zu N_2O_4, die als reversible Polymerisation betrachtet werden kann, absieht, so können wir nur drei Fälle anführen, bei denen die Existenz einer Polymerenreihe nachgewiesen ist. Es handelt sich um die Reihe der polymeren Prosiloxane $(H_2SiO)_x$ und die Reihen der Phosphornitrilchloride $(NPCl_2)_x$ und der polymeren Metaphosphorsäuren. Während das monomere Prosiloxan H_2SiO in gasförmigem Zustand beständig ist, kennt man das monomere Phosphornitrilchlorid bisher nicht. Dem kleinsten bekannten Molekül des Phosphornitrilchlorids kommt die trimere Formel

zu. Außer dem Trimeren wird von STOKES [1] noch eine lückenlose Reihe bis zum Heptameren beschrieben. Die beiden niedersten Glieder der Reihe können durch Erhitzem über 25o° zu einer kautschukartigen Masse von unbekanntem, aber überaus hohem Molekulargewicht polymerisieren. Ölige Polymere - nach STOKES penta- bis heptamere Phosphornitrilchloride - , die bei der Darstellung neben dem trimeren und tetrameren Phosphornitrilchlorid in kleineren Mengen anfallen, verwandeln sich schon unterhalb 2oo° in den hochpolymeren Stoff. Dieser anorganische Kautschuk soll nach STOKES und RENAUD[2] beim Erhitzen über 5oo° im Vakuum depolymerisieren, eine Eigenschaft, die SCHENK und RÖMER[3] bei ihren Versuchen nicht bestätigen konnten. Es ist jedoch möglich, daß SCHENCK und RÖMER die Temperatur nicht hoch genug gewählt haben. Einen spontanen Zerfall in niedere Polymere haben K.H.MEYER und Mitarbeiter [4] beobachtet, indem sie feststellten , daß nach längerem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur der Phosphornitril-Kautschuk an Benzol lösliche Stoffe abgibt, was bei dem frisch dargestellten Produkt nicht der Fall war. Solange jedoch die Natur der in Lösung gehenden Produkte nicht ermittelt ist, dürfte die von K.H.MEYER gezogene Schlußfolgerung nicht als streng bewiesen anzusehen sein. Jedenfalls stehen die Beobachtungen K.H.MEYER's und RENAUD's in direktem Widerspruch. Eine Depolymerisation der niederen Polymeren durch direktes Erhitzen ist nach dem Gesagten nicht möglich.

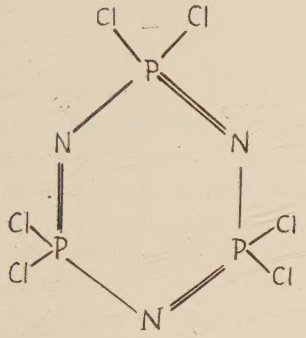
Konstitution der Phosphornitrilchloride.

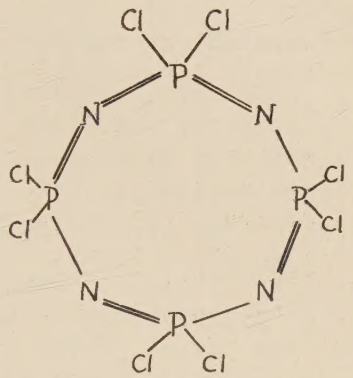
Was die Konstitution der Phosphornitrilchloride betrifft , so werden für das tri- und tetramere Ringformeln vorgeschlagen , die nach Art des Benzolrings

---

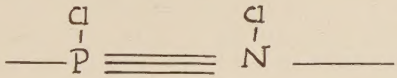
1) H.M.Stokes : Am.Chem.Journ.19, 782 (1897)
2) Renaud : C.r. 194, 2o54 (1932)
3) R.Schenck u. G.Römer : B.57,1343 (1924)
4) K.H.Meyer und Mitarbeiter: Helv.19,93o (1936).

aus Stickstoff- und Phosphoratomen aufgebaut sind. Jedes Phosphoratom trägt zwei Chloratome (STOKES). Das Triphosphornitrilchlorid kann danach als Analogon des Cyanurchlorids aufgefaßt werden.





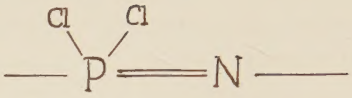
Die von SCHENCK und RÖMER als Bausteine der Polymeren angenommenen Kettenglieder



sind durch neuere röntgenographische Untersuchungen (JAEGER und BEINTEMA[1]) nicht bestätigt worden. Die von STOKES angegebenen Formeln lassen sich auch mit den Angaben über die Konstitution des hochpolymeren Phosphornitrilchlorids in Einklang bringen. Das durch Erhitzen aus dem trimeren erhaltene hochpolymere Phosphornitrilchlorid besitzt die Struktur eines aus Ketten verschiedener Länge gebildeten Netzes, in dessen Maschen das Trimere erscheint (RENAUD). Die Untersuchungen von K.H.MEYER über den anorganischen Kautschuk Polyphosphornitrilchlorid führen ebenfalls zu der An-

1) Jaeger und Beintema : Kon.Akad.Westensch.Amsterdam Proc. 35,756 (1932).

nahme von Ketten



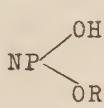
(im Gegensatz zu SCHENCK und RÖMER).

Aus der organischen Chemie ist bekannt, daß die Substituenten an einem polymerisationsfähigen Molekül weitgehenden Einfluß auf die Polymerisationsfähigkeit, Polymerisationsverlauf sowie Konstitution und Eigenschaften der Polymeren haben. Auf das Phosphornitrilchlorid übertragen , ergebenssich zwei Möglichkeiten der Substitution : entweder der Ersatz des Chloratoms durch Hydroxyl, Amin oder ähnliche Gruppen, oder Ersatz des Chlors durch andere Halogene. Es ist nicht unmöglich, daß durch eine solche Substitution in dem einen oder anderen Fall die Molekülvergrößerung der Phosphornitrilverbindung zu einem reversiblen Vorgang gestaltet und vielleicht auch das monomere NPX_2 isoliert werden kann.

Substitutionsprodukte der Phosphornitrilchloride.

Derivate des Phosphornitrilchlorids , in denen die Chloratome partiell oder vollständig durch andere Gruppen ersetzt sind, konnten schon in größerer Zahl dargestellt werden.

Die nachstehende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die Typen der bisher dargestellten Substitutionsprodukte :

Ersatz des Chlors durch:		
OH	$N_3P_3Cl_4(OH)_2$	1)
	$N_3P_3(OH)_6$	1)
	$N_4P_4(OH)_8$	1)
OR	$NP(OR)_2$	2)
		2)
NH_2	$N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$	1)
	$NP(NH_2)_2$	3)
NHR	$N_3P_3(NHC_6H_5)_6$	4)
R	$N_3P_3(Cl_6H_5)_6$	5)

Diejenigen Derivate, deren Formeln durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen erhärtet sind, zeigen, daß durch eine solche Substitution die Moleküle keine spontane Polymerisation oder Depolymerisation erleiden, und es ist fraglich, ob sie hierzu überhaupt befähigt sind. Bei gewissen Substitutionsvorgängen wie Ersatz der Chloratome durch Alkoxyreste sollen sich aus dem Trimeren und Tetrameren ein-und dieselben Produkte bilden [2]. Dies würde entweder für eine spontane Polymerisation oder Depolymerisation, die zu identischen Verbindungen führt, sprechen. Da diese Alkoxy-

1) H.N.Stokes: Am.Chem.Journ.17,275 (1875).
2) Dissertation F.Wissemann, Münster 1926.
3) Besson u. Rosset: C.r. 146, 1149.
4) A.W.Hofmann: B.17, 1909 (1884).
5) W.Couldrige: Soc.53, 399 (1888).

derivate weder durch Molekulargewichtsbestimmungen noch durch Röntgendiagramme charakterisiert wurden, halte ich den behaupteten Identitätsnachweis nicht für erbracht.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob das Ziel zu erreichen ist, wenn man das Chloratom im Phosphornitrilchlorid durch andere Halogene ersetzt. Bekannt ist schon das Triphosphornitrilbromid [1], welches sich in allen Beziehungen, Darstellung , chemischem Verhalten, eng an das Chlorid anschließt. Ein Jodid ist zwar bis heute noch nicht bekannt, aber es ist nicht zu vermuten, daß es sich grundsätzlich anders als das Chlorid oder Bromid verhalten würde. Wohl kann man von einem Phosphornitrilfluorid ganz andere Eigenschaften erwarten, zeigen doch die Fluoride im Vergleich zu den übrigen Halogeniden vielfach beträchtliche Abweichungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, zunächst brauchbare Darstellungsmethoden für Phosphornitrilfluoride zu finden und auszuarbeiten, und in zweiter Linie die Reindarstellung und Charakterisierung des einen oder anderen erhaltenen Fluorids anzustreben.

Fluorierungsmethoden.

Um in ein Molekül an Stelle eines Chloratoms ein Fluoratom einzuführen, stehen zwei prinzipiell verschiedene Verfahren zur Verfügung:

1) Verdrängung des Chlors durch elementares Fluor,
2) doppelter Umsatz mit Fluoriden.

Von allen Verfahren kann natürlich nur ein solches Verwendung finden, welches voraussichtlich außer der Einführung des Fluoratoms keine andere Veränderung mit dem Molekül hervorruft. Das elementare Fluor, das stärkste bekannte Fluorierungsmittel, könnte leicht eine vollkommene Zerstörung des Phosphornitrilchloridmoleküls bewirken. Ebenso wird man auf die Verwendung des Fluorwasserstoffs zunächst verzichten, da er bis-

1) Besson, C.r.114,1479

her nur zur Darstellung von gewissen Metall- oder Halbmetallfluoriden gedient hat. In einigen typischen wasserfreien Nichtmetallfluoriden einerseits und einigen wasserfreien Schwermetallfluoriden andererseits stehen hier wirksame Fluorierungsmittel zur Verfügung. Metalloidfluoride haben den Nachteil, daß sie sich unter Umständen schwer von den Reaktionsprodukten trennen lassen, was bei den Schwermetallfluoriden nicht der Fall ist. Aus diesem Grunde habe ich ausschließlich letztere für die Fluorierung des Phosphornitrilchlorids verwendet. Die Fluoride des Silbers, Zinks und Bleis sind schon oft zur Darstellung von Nichtmetallfluoriden verwendet worden, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Schwermetallfluorid	Nichtmetallfluorid
AgF	ONF [1], CHF_3 [2]
ZnF_2	OPF_3 [3], OSF_2 [4]
PbF_2	PSF_3 [5], PF_3 [6]

Im allgemeinen sind die entsprechenden Metalloidchloride mit den Schwermetallfluoriden umgesetzt worden. Zink- und Bleifluorid dürften sich in ihrem Verhalten bei der Fluorierung etwa gleichwertig sein. Silberfluorid eignet sich besonders für die Reaktion mit organischen Chloriden wie die Alkylchloride, bei denen im allgemeinen das Chlor sehr reaktionsträge ist. Man kann deshalb Silberfluorid als das energischste Fluorierungsmittel unter den Schwermetallfluoriden betrachten. Besonders hervorgehoben sei, daß Zink- und Bleifluorid zur Darstellung von Phosphorfluoriden dienen können. Wie im folgenden gezeigt wird, eignen sich diese Fluoride auch für die Gewinnung von Phosphornitrilfluoriden.

1) Ruff u.Stäuber: Z.f.anorg.Ch.58,325 (1908)
2) Ruff: B.69,301 (1936) - 3) Ruff: Fluor 1920, S.37.
4) Meslans: Bl.Soc.Chim. (3) 15,391 (1896)
5) Thorpe u.Rodger: Journ.Chem.Soc.55,306 (1889).
6) Moissan: Ann.Chim.Phys. (6) 19, 287, (1890).

Die Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Zinkfluorid.

Ein mit Zinkfluorid ausgeführter Versuch zeigt eindeutig, daß im Triphosphornitrilchlorid die Substitution des Chlors durch Fluor relativ schwer erfolgt. Während Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid und Zinkfluorid bereits bei 25° miteinander reagieren, ist im vorliegenden Falle erst oberhalb 200° eine Reaktion erkennbar, dadurch, daß die ersten Tröpfchen der sich kondensierenden Fluorierungsprodukte auftreten. Diese Reaktionsträgheit des Chloratoms bei der Fluorierung ist überraschend, da sich im allgemeinen eine leichte Austauschfähigkeit der Chloratome feststellen läßt. Es sei hier nur die sehr leicht erfolgende Hydrolyse, Alkoholyse und Ammonolyse erwähnt. Das bei dem Umsatz mit Zinkfluorid erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als ein Gemisch aus mehr oder weniger vollkommen fluorierten Phosphornitrilverbindungen. Eine orientierende Untersuchung zeigte, daß sich u.a. eine Verbindung von der Zusammensetzung $N_3P_3Cl_2F_4$ gebildet hatte.

Die Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid.

Bleifluorid scheint etwas besser als Zinkfluorid mit Triphosphornitrilchlorid zu reagieren, obwohl der Unterschied nicht bedeutend sein kann. Auch hier tritt seine deutliche Reaktion erst gegen 200° ein. Es wurde ebenfalls ein Gemisch von Fluoriden erhalten, über dessen Zusammensetzung weiter unten berichtet wird.

Die Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Silberfluorid.

Die Reaktion des Triphosphornitrilchlorids mit Silberfluorid geht sehr viel leichter als die mit Zink- und Bleifluorid. Sie setzt schon bei 180° mit großer Heftigkeit und starker Wärmeentwicklung ein. Hierbei verdampft ein Teil des Triphosphornitrilchlo-

rids und geht dadurch für den Umsatz verloren. Um die Reaktion zu mäßigen, wurden zwei Wege beschritten. Das eine Mal wurde der Dampf des Triphosphornitrilchlorids mit Stickstoff als Trägergas über Silberfluorid, welches auf die Reaktionstemperatur von 180° - 200° erhitzt war, geleitet. Das andere Mal wurde Silberfluorid in kleinen Portionen zu dem geschmolzenen, auf 180° gebrachten Phosphornitrilchlorid gegeben. In beiden Fällen ließen sich Überhitzungen vermeiden. Die erste Methode nimmt relativ viel Zeit in Anspruch, da die Verdampfung des Triphosphornitrilchlorids weit unterhalb des Siedepunktes erfolgen muß, um eine Polymerisation und Umwandlung in den Phosphornitrilkautschuk zu vermeiden. Bei der zweiten Methode ist der Umsatz in viel kürzerer Zeit beendet, so daß sie für die präparative Gewinnung von Phosphornitrilverbindungen die geeignetere ist. Auch bei der Reaktion mit Silberfluorid wurde in allen Fällen ein Fluoridgemisch erhalten. Die Analyse der aus den Reaktionsgemischen durch Destillation erhaltenen Fraktionen gab Anhaltspunkte für die Bildung von Triphosphornitrildichlor-tetrafluorid $N_3P_3Cl_2F_4$, Triphosphornitrilchlor-pentafluorid $N_3P_3ClF_5$ und eines Chlorofluorides $(NPClF)_x$, dessen Molekulargröße noch ungewiß ist.

Überblicken wir die besprochenen Versuchsergebnisse, so können wir sagen, daß zur Fluorierung von Triphosphornitrilchlorid Silberfluorid das geeignetste Mittel darstellt. Dem entgegen steht nur die schwierige Gewinnung von reinem, absolut wasserfreiem Silberfluorid. Dieses Moment war so schwerwiegend, daß ich zur Darstellung von Phosphornitrilfluoriden das leicht in vollkommener Reinheit erhältliche und zudem nicht hygroskopische Bleifluorid verwandte.

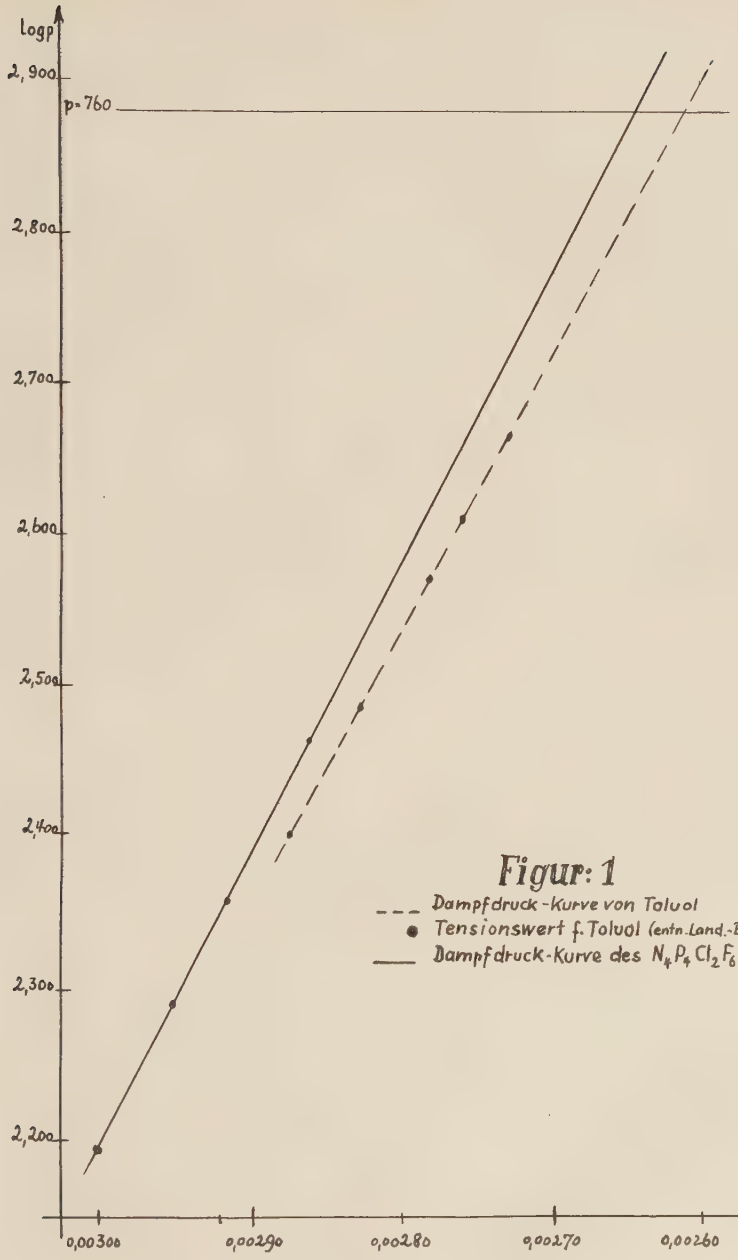
Der Verlauf der Fluorierung.

Da die Phosphornitrilfluoride in der Wärme Glas stark angreifen, muß ihre Darstellung in einer Kupferapparatur vorgenommen werden. Es wurden jedoch auch Versuche in einer gläsernen Apparatur ausgeführt, um die Reaktionserscheinungen beobachten zu können. Hier-

bei wurde auch die in der Reaktionsmasse herrschende Temperatur gemessen, um das Einsetzen der Reaktion zu erkennen. Zwischen 190° und 205° traten in dem flüssigen Reaktionsgemisch Gasblasen auf, Anzeichen für den Beginn der Reaktion und die Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte, die sich auch bald darauf an den kälteren Stellen der Apparatur zu Tröpfchen kondensierten. Die Reaktion ließ jedoch bald nach, ohne daß sich größere Mengen flüchtiger Stoffe gebildet hätten. Bei weiterer Temperatursteigerung wurde die Masse dickflüssig, um schließlich bei 230° steinhart zu werden, ohne Zweifel bedingt durch die bei höherer Temperatur erfolgende Polymerisation des Triphosphornitrilchlorides selbst oder der teilweise fluorierten immer noch relativ schwer flüchtigen Verbindung. Erst oberhalb 280° wurden bedeutende Mengen flüchtiger Fluoride aufgefangen , nachdem die Phosphornitrilverbindungen augenscheinlich in Gemische hochpolymerer Stoffe übergegangen waren. Bei der Behandlung des Reaktionsmechanismus wird nochmals auf diese Tatsache zurückzukommen sein. Beim Arbeiten in einem gläsernen Reaktionsgefäß wurden außer flüssigen Produkten auch feste kristalline Stoffe erhalten , die bei Verwendung einer Kupferapparatur nie beobachtet wurden. Es handelt sich hierbei um sekundäre Umwandlungsprodukte der Phosphornitrilfluoride, bedingt durch die Mitwirkung des Glases und Spuren von Feuchtigkeit. Die Natur dieser Stoffe wird später besprochen.

Die Reaktionsprodukte.

Das unter Verwendung einer Kupferapparatur erhaltene Fluoridgemisch stellte eine farblose Flüssigkeit dar, die in Wasser als schweres Öl untersinkt. Bei der Destillation , die selbstverständlich auch in einem Kupferkolben ausgeführt werden muß, ging die Flüssigkeit zwischen 62° und 161° über. Wie aus der Temperatur-Zeit-Kurve deutlich zu ersehen ist (Fig. 3, S.38), enthielt das Gemisch eine bei 105° konstant siedende Fraktion , welche , wie gleich gezeigt wird, eine einheitliche Verbindung darstellt. Dagegen ergab die Un-



Figur: 1

--- Dampfdruck-Kurve von Toluol

● Tensionswert f. Toluol (entn. Land.-Börnst. 5. Aufl.)

—— Dampfdruck-Kurve des $N_4P_4Cl_2F_6$

tersuchung eines bei 94° konstant überdestillierenden Anteils, daß es sich hier um ein Gemisch handelte.

Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid.

Der bei 105° konstant siedende , durch mehrmalige Fraktionierung gereinigte Anteil war nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kein Abkömmling der als Ausgangsmaterial verwandten trimeren Phosphornitril-verbindung, sondern ein Derivat der tetrameren. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Benzol stimmte sehr gut auf die Formel $N_4P_4Cl_2F_6$. Die Substanz muß danach als Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid bezeichnet werden. Dieses unerwartete Ergebnis erforderte ganz besonders scharfe Kriterien für den Beweis der Einheitlichkeit dieser Substanz. Außer dem Analysenbefund und dem konstanten Siedepunkt können zum Beweis angeführt werden die Dampftensionen , die sich als streng logarithmische Temperaturfunktion ergaben,und schließlich der scharfe Schmelzpunkt (-12,4° bis -12,1°). Auf Grund dieser Kriterien darf die Einheitlichkeit der Substanz als bewiesen angesehen werden. Die stöchiometrische Zusammensetzung ist auch mit der Formel $N_2P_2ClF_3$ in Einklang zu bringen. Diese Molekulargröße steht im Widerspruch mit dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Es war jedoch nicht unmöglich, daß durch Assoziation ein zu hohes Molekulargewicht vorgetäuscht wurde. Dagegen spricht die weitgehende Unabhängigkeit des Molekulargewichtes von der Konzentration; die mit steigender Konzentration ermittelten Molekulargewichte zeigten keinen gleichsinnigen Gang. Vollends entscheidend war die Dampfdichtebestimmung bei einer Temperatur von 140°. Sie ergab ein Molekulargewicht, das nur mit der tetrameren Verbindung $N_4P_4Cl_2F_6$ in Einklang zu bringen ist.

Physikalische Eigenschaften des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorids.

Im folgenden seien die physikalischen Eigenschaften des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorids zusammengestellt : Die Verbindung ist eine wasserklare Flüssigkeit von eigenartigem, teils an Kampher, teils an Blausäure erinnernden Geruch. Die Dämpfe rufen das für Blausäure charakteristische Kratzen im Rachen hervor. Die Substanz schmilzt zwischen -12,4° und -12,1°. Der Siedepunkt bei 760 mm Hg wurde aus der Tensionskurve Fig.1 extrapoliert und beträgt 105,8°. Aus der Tensionskurve berechnet sich die molare Verdampfungswärme unter Verwendung der Näherungsformel von CLAUSIUS-CLAPEYRON: $\lambda = 8746$ cal; daraus ergibt sich die TROUTONsche Konstante: $\lambda/T_s = 23,07$. Dieser hohe Wert deutet darauf hin, daß die Phosphornitrilverbindung in flüssigem Zustande zur Molekülassoziation neigt. Die Dichte wurde nach der Pyknometermethode bestimmt: $d_{13,5} = 1,8742\ (\pm\ 0,0001)$.

Chemisches Verhalten des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorids.

Bezüglich des chemischen Verhaltens sei folgendes hervorgehoben. Wie die Phosphornitrilchloride erleidet auch das Chlor-fluorid, mit Wasser in Berührung gebracht, Hydrolyse unter Bildung von Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff. Die Hydrolyse erfolgt rasch mit alkoholischem Natriumhydroxyd. Die N-P-Bindung wird hierbei selbst in der Siedehitze nicht gespalten, denn in der abdestillierenden Flüssigkeit ließen sich nicht die geringsten Mengen Ammoniaks nachweisen.

Thermisches Verhalten des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorids.

Trimeres und tetrameres Phosphornitrilchlorid wandeln sich beim Erhitzen über 250° in einen hochmolekularen kautschukähnlichen Stoff um. Es mußte von

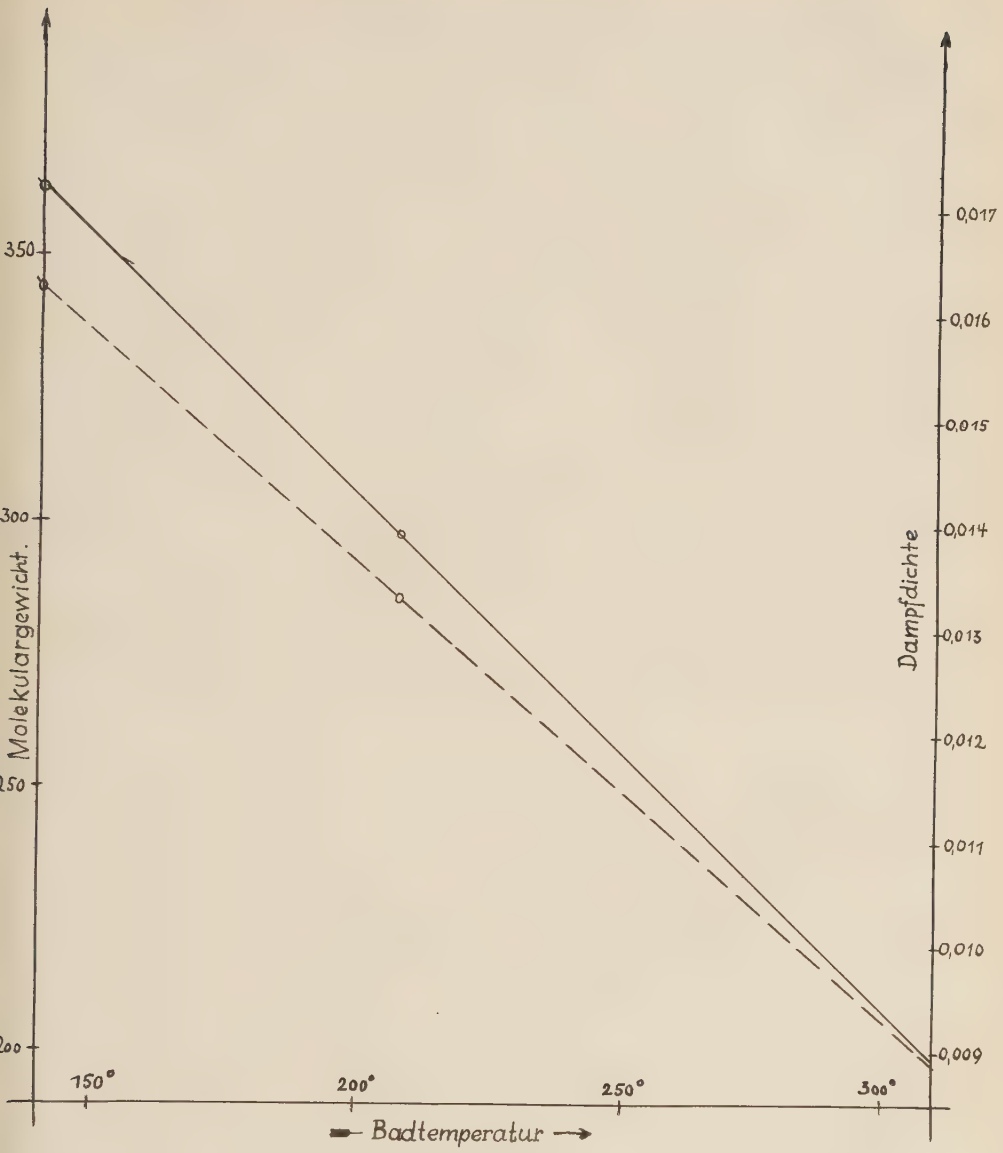
besonderem Interesse sein zu untersuchen, ob das Chlorfluorid ebenfalls bei höheren Temperaturen eine Polymerisation erleidet. Zu diesem Zweck wurden Dampfdichtebestimmungen bei 207° und 302° ausgeführt. Aus den hieraus berechneten Molekulargewichten geht hervor, daß nicht nur keine Polymerisation, sondern im Gegenteil eine mit der Temperatur fortschreitende Depolymerisation stattfindet. Wie aus der graphischen Darstellung Fig. 2 zu ersehen ist, besteht eine annähernd lineare Beziehung zwischen Molekulargewicht und Temperatur. Diese thermische Spaltung kann sich im Sinne folgender Reaktionsgleichung abspielen:

$$N_4P_4Cl_2F_6 \longrightarrow 2\ N_2P_2ClF_3$$

Außer dieser symmetrischen Spaltung ist aber auch eine Disproportionierung möglich, etwa nach folgender Gleichung:

$$3\ N_4P_4Cl_2F_6 \longrightarrow 3\ N_3P_3F_6 + N_3P_3Cl_3$$

Allerdings würde dieser Vorgang im Höchstfalle eine Verringerung des Molekulargewichtes um ein Drittel des ursprünglichen erklären, während die tatsächlich beobachtete Abnahme 1:2,4 beträgt. Auf jeden Fall beweisen die Dampfdichtebestimmungen, daß bei höheren Temperaturen keine Polymerisation, sondern eine symmetrische oder unsymmetrische Molekülspaltung erfolgt. Diese Besonderheit, welche das Chlorfluorid vor den Phosphornitrilchloriden auszeichnet, kann in den speziellen Affinitätsverhältnissen innerhalb des Moleküls begründet liegen. Das verschiedenartige Verhalten kann aber auch lediglich in den verschiedenen Aggregatzuständen zu erblicken sein, in welchen sich das Chlorfluorid einerseits und die Phosphornitrilchloride andererseits bei den Dissoziations- bezw. Polymerisationstemperaturen befinden. Ersteres liegt in gasförmigen, letztere in flüssigem Zustande vor. Für das Eintreten der Polymerisation ist vielfach eine Minimalkonzentration der Moleküle erforderlich. Wird diese im gasförmigen Zustande nicht erreicht, so vermag sich der dampfförmige Stoff nicht in Polymere zu verwandeln. Es sei hier an das Prosiloxan H_2SiO erinnert, welches als Gas durch-



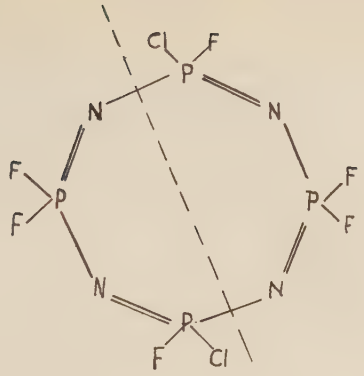
Figur: 2

___ Änderung des Mol.-Gew.
---- Änderung der Dampf-Dichte.

aus beständig ist, während es verflüssigt sofort Polymerisation erleidet. Um das hier aufgeworfene Problem zu lösen, müßte man das Chlor -fluorid in einem Autoklaven erhitzen und zwar so, daß die molekulare Konzentration des flüssigen Zustandes auch oberhalb der kritischen Temperatur in etwa erhalten bleibt. Der Autoklav wäre also fast vollkommen mit der flüssigen Substanz anzufüllen. Falls das Ausbleiben einer Polymerisation beim Erhitzen unter Atmosphärendruck lediglich durch die zu geringe molekulare Konzentration des Dampfes verursacht wird, wäre eine Polymerisation bei dem Versuch im Autoklaven zu erwarten. Die von mir beobachtete thermische Spaltung des Chlor -fluorides steht in der Reihe der niedermolekularen .Phosphornitrilverbindungen bisher einzig da. Es ist jedoch nicht unmöglich, daß z.B. Tetraphosphornitrilchlorid-Dampf auf höhere Temperaturen gebracht, ebenfalls eine Depolymerisation erleidet.

Konstitution des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorids.

Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid wird analog aufgebaut sein wie Tetraphosphornitrilchlorid, wofür STOKES eine plausible Konstitutionsformel aufgestellt hat. Wählt man diese als Grundlage, so erkennt man, daß es für die Konstitution des Chlor -fluorides nur eine Möglichkeit gibt, wenn sich die beiden Chloratome an einem einzigen Phosphoratom befinden. Sind sie dagegen an zwei verschiedene Phosphoratome gebunden, so sind vier isomere Verbindungen denkbar. Hier könnte bereits die Untersuchung der thermischen Spaltung zu einer Entscheidung führen.Erfolgt diese symmetrisch , so ist anzunehmen , daß auch das Chlorfluorid symmetrisch gebaut ist und sich die beiden Chloratome an zwei Phosphoratomen in 1,5-Stellung befinden entsprechend dem folgenden Formelbild:



Andere Reaktionsprodukte der Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid.

Außer dem im Vorhergehenden beschriebenen Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid (Kp. 76o mm 1o5,8°) wurde, wie bereits erwähnt, noch eine bei 94° konstant siedende Fraktion erhalten, die jedoch keine einheitliche Substanz darstellte. Eine Chlorbestimmung ergab einen so niedrigen Wert (3,5 %), daß zu vermuten war , es handele sich bei dem Gemisch in der Hauptsache um eine vollständig fluorierte Phosphornitrilverbindung verunreinigt durch ein Chlorfluorid. In der Tat wurde durch teilweises Auftauen des gefrorenen Gemisches ein geringer Teil einer Flüssigkeit erhalten,die praktisch kein Chlor mehr enthielt. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab einen Wert,der mit dem tetrameren Phosphornitrilfluorid $(NPF_2)_4$ gut in Einklang steht (Ber.332 gef.338). Für die genaue Untersuchung der Verbindung reichte die erhaltene Substanzmenge nicht aus.

Mechanismus der Reaktion Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß bei der Reaktion von Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid im wesentlichen Abkömmlinge des Tetraphosphornitrilchlorids entstehen. Zur Erklärung dieses keineswegs vorauszusehenden Befundes könnte man annehmen,

daß sich das trimere Phosphornitrilchlorid zum tetrameren polymerisiert und erst dann mit dem Bleifluorid reagiert. Dagegen sprechen jedoch die bereits eingehend beschriebenen Beobachtungen während der Umsetzung. Die Reaktion war bereits bei 190°-205° eingetreten, also unterhalb der Polymerisationstemperatur des trimeren. Allerdings muß die Fluorierung sehr unvollständig sein, denn sonst hätten bedeutendere Mengen der relativ sehr flüchtigen Fluoride auftreten müssen. Wie wir sahen, erfolgt sehr bald nach der ersten Reaktion bei weiterer Temperatursteigerung eine Umwandlung in hochmolekulare Produkte und erst, wenn dies geschehen ist, bilden sich beträchtliche Mengen flüchtiger Fluoride. Dies deutet darauf hin, daß die partiell fluorierten hochpolymeren Phosphornitrilverbindungen bei höherer Temperatur unter Disproportionierung zerfallen unter Bildung niedermolekularer, im wesentlichen tetramerer flüchtiger Fluoride und Chlor-fluoride unter Zurücklassung höher polymerer Phosphornitrilchloride, die ihrerseits wieder bei der hohen Temperatur mit Bleifluorid reagieren. Daß sich sogar der hochmolekulare Phosphornitrilchlorid-Kautschuk mit Bleifluorid umzusetzen vermag, konnte in einem besonderen Versuch gezeigt werden. Allerdings ist der Beginn der Reaktion an dem Auftreten flüchtiger Fluoride erst oberhalb 300° erkennbar, während beim Umsatz mit Triphosphornitrilchlorid bereits zwischen 230° und 300° die Hauptmenge an flüchtigen Reaktionsprodukten gebildet wird.

Eine komplexe Fluorosäure des Phosphornitrilfluorides.

Es ist nun die Frage, ob bei der Reaktion mit trimerem Phosphornitrilchlorid auch trimere Phosphornitrilfluoride auftreten. Sie konnte in positivem Sinne entschieden werden. Es gelang zwar nicht, das trimere Phosphornitrilfluorid selbst zu fassen, wohl aber dieses in Form einer Doppelverbindung. Wie schon erwähnt, wurden beim Arbeiten in einer Glasapparatur unter Umständen außer flüssigen Produkten auch kristalline erhalten. Sie treten in besonders reichlichem Maße auf, wenn die Temperatur schnell über 300° gestei-

gert wird, wobei gleichzeitig Fluorwasserstoff entweicht. Die durch fraktioniertes Schmelzen gereinigten Kristalle schmolzen scharf bei 32,5° und enthielten kein Chlor. Überraschenderweise ergab sich ein Atomverhältnis von P : N : F = 3 : 3 : 8 . Es konnte sich also nicht um ein Phosphornitrilfluorid selbst handeln. Das gleichzeitige Auftreten von Fluorwasserstoff legte den Gedanken nahe, daß es sich um ein Additionsprodukt von Triphosphornitrilfluorid mit zwei Molekülen Fluorwasserstoff handele, was mit dem gefundenen Atomverhältnis in Einklang stehen würde. Die absoluten Werte für Phosphor, Stickstoff und Fluor ließen sich jedoch nur mit der Annahme vereinen, daß außer 2 Molekülen Fluorwasserstoff noch 2 Moleküle Wasser angelagert sind. Der Verbindung kommt danach die Formel $N_3P_3F_6 \cdot 2\ HF \cdot 2\ H_2O$ zu. Auch das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung spricht für diese Formel. Das komplexe Fluorid ist als Dihydrat der Triphosphornitrilfluorid-difluorwasserstoffsäure $[N_3P_3F_8]H_2$ aufzufassen. Die Existenz einer solchen Säure ist durchaus wahrscheinlich, da bekanntlich Phosphor zur Bildung von Fluorsäuren wie z.B. $[PF_6]H$ befähigt ist. Die Bildung des Fluoro-hydrates wird ohne Zweifel durch anwesende Feuchtigkeit verursacht. Sie bedingt eine Hydrolyse des entstehenden Fluorides; der damit entbundene Fluorwasserstoff wirkt auf das Glas ein unter Bildung von Siliziumtetrafluorid und Wasser. In dem Reaktionsraum befindet sich also Fluorwasserstoff und Wasser nebeneinander , was zur Entstehung des Fluorhydrates Anlaß gibt.

Möglichkeit zur Darstellung des Triphosphornitrilfluorides.

Zur Gewinnung des Triphosphornitrilfluorides selbst, dürfte es zweckmäßig sein, die Fluorierung des Triphosphornitrilchlorides bei so niedriger Temperatur vorzunehmen, daß eine Polymerisation vermieden wird. Da Bleifluorid erst bei relativ hoher Temperatur reagiert, wird man sich besser des Silberfluorids bedie-

ner

Zusammenfassung.

Zum Schluß sei ein kurzer Überblick über die gesamten erzielten Ergebnisse gegeben:

1. Es wurde die Reaktion des Zink-, Blei- und Silberfluorides mit Triphosphornitrilchlorid untersucht und gefunden, daß letzteres am leichtesten reagiert. In allen Fällen entsteht ein Gemisch verschiedener Fluorierungsprodukte.
2. Für die präparative Darstellung von Phosphornitrilfluoriden wurden zwei Verfahren ausgearbeitet. Das eine bedient sich des Bleifluorides, das andere des Silberfluorides als Fluorierungsmittel.
3. Eingehender untersucht wurde die Fluorierung mittels Bleifluorids. Aus dem entstehenden Reaktionsgemisch wurde in vollkommener Reinheit Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid $N_4P_4Cl_2F_6$ isoliert und seine physikalischen Konstanten bestimmt. Der Bildungsmechanismus konnte in plausibler Weise geklärt werden.
4. Es wurde gezeigt, daß Tetraphosphornitril-dichlorhexafluorid bei höheren Temperaturen im Gegensatz zum Tetraphosphornitrilchlorid eine Depolymerisation erleidet.
5. Es konnte gezeigt werden, daß bei dem Umsatz mit Bleifluorid auch Tetraphosphornitrilfluorid $N_4P_4F_8$ entsteht.
6. Auch die Bildung von Triphosphornitrilfluorid $N_3P_3F_6$ ließ sich nachweisen durch Isolierung seines komplexen Fluoro-hydrates $[N_3P_3F_8]_2(H_3O)_2$.
7. Bei dem Umsatz mit Zinkfluorid konnte die Bildung von Triphosphornitril-dichlor-tetrafluorid $N_3P_3Cl_2F_4$ wahrscheinlich gemacht werden. Auch bei der Reaktion mit Silberfluorid entsteht diese Verbindung, aber außerdem - der Analyse nach zu schließen - noch Triphosphornitrilchlor-pentafluorid $N_3P_3ClF_5$ und ein Phosphornitrilchlorfluorid $(NPClF)_x$, dessen Molekulargröße noch nicht feststeht.

PRAKTISCHER TEIL.

Darstellung des Triphosphornitrilchlorids.

Zur Darstellung des Ausgangsproduktes wird das Verfahren von SCHENCK und RÖMER[1] benutzt. In eine Lösung von 55o g Phosphortrichlorid in 1 Ltr. Tetrachloräthan wird solange Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwa 284 g beträgt. Dann erhitzt man mit 25o g Ammonchlorid 12 Stunden auf 11o° C, dann steigert man die Temperatur auf 135° C und hält diese etwa 36 Stunden. Das Ende der Reaktion wird durch den Gewichtsverlust festgestellt. (58o g). Die Aufarbeitung der Lösung und die Isolierung des festen Triphosphornitrilchlorids wird, wie von SCHENCK und RÖMER angegeben, vorgenommen. Ausbeute: 145 g Triphosphornitrilchlorid.

Analyse des Triphosphornitrilchlorids.

Diese wird nach dem von STOKES[2] angegebenen Verfahren ausgeführt. Die Substanz wird alkoholisch-alkalisch verseift zur Trennung der Phosphor-Chlor-Bindung und dann das Chlor als AgCl bestimmt. Die Phosphor-Stickstoff-Bindung wird anschließend in saurem Medium gespalten und anschließend der Stickstoff als NH_3, der Phosphor als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

o,2555 g, o,161o g Sbst.: o,632o g, o,3968 g AgCl 21,71 ccm, 13,5o ccm n/1o HCl; o,2439 g, o,1545 g $Mg_2P_2O_7$.

$N_3P_3Cl_6$:	Ber.:	Cl	61,17%,	N	12,o8%,	P 26,76%
	Gef.		61,19		11,9o	26,6o
			6o,97		11,75	26,74

1) Schenck und Römer: B.57, 1345 (1924).
2) Stokes: Am .17, 282 (1895).

Umsatz von Triphosphornitrilchlorid mit Zinkfluorid.

Das nach RUFF [1] dargestellte Zinkfluorid wird nochmals in einer Reibschale verrieben und dann im Kohlendioxydstrom zwei Stunden bei 300° bis 320° getrocknet.

Zur Umsetzung wird ein 50 ccm fassender Destillierkolben aus Glas benutzt, dessen Destillierrohr in der Mitte senkrecht nach unten gebogen ist und mittels Schliff dicht in einen Destillierkolben aus Kupfer eingeführt ist. Das Destillierrohr des Kupferkolbens trägt als Kühler eine Bleischlange und ist in eine Brühlsche Vorlage eingeschliffen.

Mit Hilfe eines Drehgestells können kleine kupferne Fläschchen mit aufgesetzten Kupfertrichtern unter die Mündung des Fraktionierrohres gebracht werden.

Sämtliche Kupferteile werden zuvor durch Erhitzen im Wasserstoffstrom von ihrer Oxydhaut befreit. Dann wird durch die gesamte Apparatur scharf getrockneter, sauerstoffreier Stickstoff geleitet und die Apparatur zwecks Trocknung mehrere Male abgeheizt. Eine Mischung von 10 g Zinkfluorid und 5 g Triphosphornitrilchlorid wird in den Glaskolben eingefüllt und dieser dann zugeschmolzen. Nun wird das Graphitbad angeheizt. Bei ca 150° schmilzt die Masse, bald zeigen sich Flüssigkeitströpfchen an der Kolbenwand. Die Temperatur wird auf 270° gesteigert, wobei die Dämpfe in den Kupferkolben überdestillieren. In der Hitze greifen die Dämpfe des Reaktionsproduktes Glas an. Ist alle Flüssigkeit abdestilliert, so wird der Glaskolben entfernt und an seine Stelle ein blanker, kupferner Thermometereinsatz in den Kupferkolben eingesetzt. Nun wird der Kolbeninhalt in 5 kleine blanke Kupfergefäße überdestilliert. Die Siedetemperaturen steigen fast kontinuierlich von 100° bis 121°; die Temperatur des Heizbades ist maximal 260°. Ausbeute: 1 g.

---

1) Ruff, Fluor, 1920, S.36

Zunächst ist zu prüfen, ob auch bei den Phosphornitrilfluoriden die beim Triphosphornitrilchlorid angegebene Analysenmethode brauchbar ist. Für die Anwendung derselben ist Voraussetzung, daß sich beim Verseifen mit alkoholischem Kali kein Ammoniak abspaltet, wodurch die der AgCl-Fällung folgende N-Bestimmung nach KJELDAHL gegenstandslos würde. Zur Entscheidung dieser Frage wird folgendermaßen verfahren:

Die Substanz wird mit 2o ccm normalem alkoholischen Ätznatron in einem Fraktionskolben erhitzt, wobei vollständige Hydrolyse der Phosphor-Halogen-Bindung eintritt. Dann wird das Reaktionsgemisch direkt im Fraktionskolben der Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat in Borsäure aufgefangen. Nach ungefähr 2o bis 3o Minuten ist die Lösung vollkommen klar. Im Destillat wird kein Ammoniak gefunden. Die Phosphor-Stickstoff-Bindung wird also nicht hydrolytisch gespalten; die beim Triphosphornitrilchlorid benutzte Analysenmethode ist danach auch hier anwendbar.

Analyse des Reaktionsproduktes.

Der Inhalt der 4 ersten Kupfergefäße wird quantitativ auf Cl und P untersucht; der Inhalt des fünften Kupfergefäßes dient zur qualitativen Fluorprobe.

Die Ätzprobe auf Fluor ist positiv.

o,2362 g;	o,14o6 g;	o,1826 g;	o,1684 g	Sbst.
o,2514 g;	o,1268 g;	o,2o47 g;	o,1575 g	AgCl
o,2787 g;	o,1671 g;	- ;	o,2o37 g	$Mg_2P_2O_7$
$P_3N_3Cl_2F_4$:	Ber. :	Cl 25,15 %	P	33,oo %
	Gef. :	26,33 %		32,9o %
		22,31 %		33,11 %
		27,73 %		-
		23,14 %		33,7o %

Umsatz von Triphosphornitrilchlorid mit Bleifluorid.

Das Bleifluorid wird nach RUFF [1] aus analytisch reinen Ausgangsmaterialien hergestellt. Dieses erhaltene Produkt wird im Vakuumexsikkator neben Phosphorpentoxyd aufgehoben. Unmittelbar vor dem Gebrauch wird es in einer Achatreibschale fein gepulvert und dann im Kohlendioxydstrom bei ca. 300° zwei Stunden nachgetrocknet.

1. Vorversuch im Glaskolben.
(Schnelle Temperatursteigerung).

Als Reaktionsgefäß dient ein Destillierkolben aus Glas von 50 ccm Inhalt. Sein Hals ist so verengt, daß gerade ein dünnes Stabthermometer hindurchgeht und gleichzeitig - mit einem Stückchen Gummischlauch gehalten - als Kolbenverschluß dient. Das lange Fraktionsrohr des Kolbens ist in seinem letzten Viertel lotrecht nach unten gebogen und mündet in ein Saugrohr als Vorlage, welche gegen Außenfeuchtigkeit durch ein Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd geschützt ist. Nachdem die Apparatur mehrere Male durch Anheizen in einem trockenen Stickstoffstrom getrocknet worden ist, wird eine Mischung von 5 g Triphosphornitrilchlorid und 14 g Bleifluorid in den Kolben eingefüllt und das Stabthermometer mit einem Stückchen Gummischlauch befestigt. Sodann wird der Kolben im Sandbad erwärmt und die Vorlage dauernd in schmelzendem Eis gehalten; am Ende des Trockenrohres ist während des Versuches der charakteristische Geruch des Reaktionsproduktes nicht wahrnehmbar. Die Temperatur des Sandbades wird innerhalb einer Stunde auf etwa 270° gesteigert und dann längere Zeit konstant gehalten. Unter stetigem Ansteigen der Innentemperatur bildet sich aus der Substanz ein Brei , der des öfteren mit dem Thermometer umgerührt wird. Bei einer Innentemperatur von 205° macht sich eine Gasentwicklung bemerkbar. Bei 225° Innentemperatur beginnt der Kolbeninhalt zu erstarren und

1) Ruff, Fluor, 1920, S.33.

ist bei 230° so hart , daß das Thermometer nicht mehr bewegt werden kann. Der Temperaturverlauf des Versuches kann aus folgender Tabelle entnommen werden:

Zeit	Außentemperatur °C	Innentemperatur °C
0 h 00 Min.	23	23
10 "	170	120
20 "	230	190
30 "	260	205
40 "	265	227
50 "	260	226
1 h 00 "	267	232
10 "	271	233
4 h 30 "	310	245
14 h 30 "	308	245
16 h 30 "	340	265
28 h 30 "	333	266
38 h 30 "	352	270
41 h 10 "	-	297
45 h 30 "	-	296
53 h 30 "	-	298
63 h 00 "	-	298
65 h 00 "	-	300

Nach Beendigung des Versuches befinden sich in dem Ablaufrohr des Reaktionsrohres Kristalle. Die Vorlage enthält neben Kristallen auch eine Flüssigkeit. Der Teil des Ablaufrohres des Reaktionskolbens mit den Kristallen wird abgesprengt und in ein trockenes Glasrohr eingeschmolzen (Menge: 0,9 g). Die Substanz aus der Vorlage wird zur Reinigung in ein scharf getrocknetes Rohr, welches an beiden Seiten birnförmig erweitert ist , eingeschmolzen. Die Substanz wird nun in der unteren Erweiterung festgefroren. Sodann wird das Rohr umgekehrt und bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen gelassen. Die Verunreinigungen der Substanz schmelzen und laufen in die zweite Erweiterung ab. Nachdem etwa die Hälfte der Substanz geschmolzen ist, wird das Verbindungsrohr der beiden Erweiterungen

durchgeschmolzen. Ausbeute an gereinigten Kristallen: o,7 g. Gesamtrohausbeute : 2,4 g , davon lassen sich 1,6 g in Form von Kristallen abtrennen. Die Kristalle sind sehr gut ausgebildet (rhombische Blättchen), verdampfen an der Luft innerhalb weniger Minuten ohne vorher zu schmelzen. Der Schmelzpunkt wird in zugeschmolzener Kapillare bestimmt:

Kristalle aus dem Rohr : Fp 31°
gereinigte Kristalle : Fp 32,5°

Die Kristalle lösen sich spielend in Alkohol und in Benzol. Qualitativ kann in ihnen P, N und F nachgewiesen werden; die Kristalle aus dem Rohr enthalten Cl nur in Spuren; in dem gereinigten Produkt ist Cl vollkommen abwesend.

Analysiert wird sowohl das Rohprodukt vom Fp 31° als auch die gereinigte Substanz vom Fp 32,5°.

Zur Bestimmung des Fluors wird das Verfahren von PENFIELD-TREADWELL-KOCH[1] gewählt. Zur Einarbeitung in die Methode und zur Prüfung der Genauigkeit werden einige Analysen mit dem reinsten käuflichen Kalziumfluorid ausgeführt. Das vorliegende CaF_2 reinst (KAHLBAUM) wird zuvor im Platintiegel geglüht und im Exsikkator erkalten gelassen. Dann werden einige Proben durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in $CaSO_4$ übergeführt und so der Fluorgehalt ermittelt: o,2112 g; o,1271 g CaF_2; o,3481 g; o,2o99gg $CaSo_4$.

9o%iges CaF_2: Ber.: F 46,2o %
Gef.: 46,o1 % 46,1o%

Bestimmung nach PENFIELD :

o,o679 g; o,o415 g;CaF_2; 5,49 ccm, 3,35 ccm n/1o KOH.

Gef.: 46,o9 % 46,o1 %

Da bei der Analyse von chlorhaltigem Phosphornitril-fluoriden während der Entwicklung des SiF_4 auch HCl entsteht, erscheint es notwendig, die Penfield-Methode auch unter diesen Bedingungen auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen. Deshalb werden Bestimmungen mit NaCl-Zusatz ausgeführt

1) Ruff, Fluor, 192o, S.96.

o,o755 g. o,o497 g CaF_2; o,o571 g, o,o938 g NaCl; 6,1o ccm, 4,o3 ccm n/1o KOH

Gef.: 46,o5% 46.22%

Zur Fluorbestimmung wird die Substanz vom Schmelzpunkt 32,5° verwendet. o,2899 g Substanz werden in einem Becherglas mit etwa 2o ccm normalem alkoholischem Ätznatron verseift, und die Lösung dann quantitativ in einem 1oo ccm Meßkolben übergespült. 2o ccm dieser Lösung (das sind o,o5798 g Substanz) werden mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft bis die Lösung nur noch schwach alkalisch ist. Diese Lösung wird in Stickstoffatmosphäre zur Trockene eingedampft und bei 11o° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Von der gut gemischten und zerriebenen Trockensubstanz (o,3241 g) werden o,3173 g (das sind 97,9o %) zur weiteren Analyse verwendet:

Verbrauch an n/1o KOH	4,67 ccm
berechnet für den gesamten Trockenrückstand	4,77 ccm
entsprechend	46,89 % F
korrigierter Wert [1]	46,7o % F

Nach dem beim Triphosphornitrilchlorid benutzten Analysenverfahren von STOKES wird in je 2o ccm der ursprünglichen Lösung(siehe oben) N und P bestimmt:

o,2899 g Sbst. in 1oo ccm Lsg., davon je 2o ccm: 5,31 ccm, 5,34 ccm n/1o HCl; o,o593 g $Mg_2P_2O_7$.

Gef.: 12,83% 12,9o% N; 28,5o% P.

Die weniger reine Substanz vom Schmelzpunkt 31° wird nach einem zweiten Verfahren von STOKES [2] analysiert:

Zur Trennung der Chlor-Phosphorbindung wird alkoholisch-ammoniakalisch verseift, oder - wenn nachher auch der Stickstoff bestimmt werden soll - nur alkoholisch. Die Stickstoff-Phosphorbindung wird - wie beim alten Verfahren - in schwefelsaurem Medium gespalten.

---

1) Nach Ruff, Fluor 192o, S.98, liefert die Methode durchschnittl. um o,4 % zu hohe Werte für Fluor.

2) Stokes: Am. 19, 789 (1897).

0,1539 g Sbst. : 0,15 ccm n/1o $AgNO_3$
0,0953 g Sbst. : 8,48 ccm n/1o HCl
0,1544 g Sbst. : 0,1551 g $Mg_2P_2O_7$

Gef.: 0,35% Cl , 12,46% N, 27,99% P.

Zusammenfassung der Analysenergebnisse:

$P_3N_3F_6 \cdot 2\ HF \cdot 2\ H_2O$			Substanz vom Fp	
			31°	32,5°
Ber.:	28,62% P	Gef.:	27,99% P	28,5o% P
	12,92% N		12,46% N	12,83% N
				12,9o% N
	46,75% F		-	46,7o% F
			0,35% Cl	

Eine Molekulargewichtsbestimmung kann nur vom Rohprodukt gemacht werden, da die gewonnene Menge an reiner Substanz nicht ausreicht, um außer der Analyse auch eine Molekulargewichtsbestimmung durchzuführen. Da aber das Rohprodukt, nach der Analyse und dem Schmelzpunkt zu urteilen , nur wenig Verunreinigungen enthält, darf das beim Rohprodukt gefundene Molekulargewicht auch für die reine Substanz maßgebend sein.

Molekulargewichtsbestimmung: (Gefrierpunktserniedrigung in Benzol)

Benzol: 11,7574 g Substanz o,1483 g

Δ =. o,191°

Gef. : M = 338

$P_3N_3F_6 \cdot 2\ HF \cdot 2\ H_2O$ Ber. : M = 325

II. Vorversuch im Glaskolben.
(Langsame Temperatursteigerung)

Die Versuchsanordnung ist wie die des vorhergehenden Versuchs. Umgesetzt werden 5 g Triphosphornitrilchlorid mit 14 g Bleifluorid. Der gegenüber dem Versuch I sehr langsame Temperaturanstieg sowie der Verlauf des Versuchs ist aus der Tabelle zu ersehen:

Zeit	Außentemp. °C.	Innentemp. °C.	Zeit	Außentemp. °C.	Innentemp. °C.
0 h 00 min.	23	23	6 h 4o min.	2oo	197
1o "	69	55	12 h 5 "	22o	215
2o "	98	84	21 h 5o "	231	211
3o "	126	113	24 h oo "	283	263
4o "	14o	138	7o h 2o "	29o	267
5o "	14o	138	73 h 2o "	336	311
4 h 2o "	137	137	95 h 5 "	342	323
4o "	16o	153	1o3 h 15 "	35o	342
5o "	186	185			

Der Versuch wird nach 1o3 Stunden beendet. In der Vorlage befinden sich 2,5 g einer Flüssigkeit. Der Kolbenrückstand zerfällt leicht in Pulver.

III. Vorversuch im Kupferkolben.

Im folgenden Versuch wird als Reaktionsgefäß ein kupferner Destillierkolben verwendet und außerdem noch die Bleifluoridmenge vergrößert (auf etwa das Doppelte der zum vollständigen Fluorieren erforderlichen PbF_2-Menge). Damit der Kupferkolben während des Versuches nicht anläuft , wird die Apparatur zu Anfang des Versuchs mit CO_2 gefüllt und während des Versuchs dauernd vom Ende der Apparatur her CO_2 eingeleitet. Umgesetzt werden 5 g Triphosphornitrilchlorid mit 2o g Bleifluorid,feinst gepulvert und gemischt (Gesamteinsatz 25 g). Der Reaktionsverlauf wird durch den Temperaturverlauf beobachtet.

Zeit	Außen-temp. °C	Innen-temp. °C	Zeit	Außen-temp. °C	Innen-temp. °C
o h oo min.	17	17	6 h oo min.	153	54
5 "	5o	19	6 h 3o "	188	65
15 "	82	29	16 h 25 "	212	75
25 "	95	4o	4o h 25 "	249	132
55 "	12o	47	64 h 3o "	263	139
1 h 2o "	147	59	73 h 55 "	3o2	155
3 h oo "	16o	6o	91 h 55 "	336	17o
			114 h 22 "	322	162
			137 h 4o "	>36o	174

Die Innentemperatur wird diesmal nicht - wie in den beiden Vorversuchen - in der Reaktionsmasse gemessen; vielmehr wird durch das im Thermometereinsatz befindliche Thermometer die Temperatur der übergehenden Dämpfe angezeigt. Im Anfang des Versuchs wird durch die um den Kolbenhals gelegte Kühlschlange aus Blei ein Übersublimieren des Triphosphornitrilchlorids vermieden. Mehrere Male wird die Kühlschlange entleert und der Kolbenhals mit einer Bunsenflamme erwärmt, um das hier angesetzte Triphosphornitrilchlorid wieder in die Reaktionsmasse herunterzuschmelzen. Die Kühlschlange wird erst nach 16 Stunden entfernt, nachdem die Badtemperatur 2oo° überschritten hat. Nach 138 Stunden ist der Versuch beendet. Aus dem Kolben läßt sich der staubig trockene Rückstand (22,5 g) leicht herausschlagen. Er gibt beim Extrahieren mit Benzol an dieses Lösungsmittel nichts ab. Aus 5,o g Triphosphornitrilchlorid und 2o g Bleifluorid werden erhalten: 2,3 g flüssiges Reaktionsprodukt und 22,5 g Kolbenrückstand. Die Flüssigkeit destilliert in dem Intervall von 75° bis ca 17o° über.

Versuch zur Darstellung größerer Mengen Phosphornitrilfluorids.

Um größere Mengen Phosphornitrilchlorid mit Bleifluorid in Reaktion zu bringen, wird eine Kupferapparatur größerer Abmessungen verwendet. In einem kupfernen Rundkolben von 25o ccm Inhalt befindet sich die Mischung aus Triphosphornitrilchlorid und Bleifluorid (25 g Triphosphornitrilchlorid und 1oo g Bleifluorid). Ein Destillationsrohr aus Kupfer wird mit einer Überwurfmutter gasdicht auf den Kupferkolben geschraubt. Dieses Destillationsrohr mündet in einen kleinen gläsernen Vorstoß. Der Vorstoß ist mit Picein an das Destillationsrohr angekittet. Er dient nur als Schauglas; die am Kupferrohr abfallenden Flüssigkeitstropfen können - ohne Glas zu berühren - in einen kupfernen Fraktionierkolben fallen, der am anderen Vorstoßende angekittet ist. Das Fraktionierrohr dieses Kolbens reicht in eine Brühlsche Vorlage und an diese angeschlossen ist eine Trockenapparatur mit P_2O_5 und $CaCl_2$-Füllung. Wie bei den früheren Versuchen wird die Innenwandung aller Kupferteile durch Reduktion im Wasserstoffstrom von der Oxydhaut befreit. Damit während des Versuchs die blanken Kupferteile nicht anlaufen, wird ein mit alkalischem Hyposulfit und glühendem Kupfer vom Sauerstoff befreiter Stickstoffstrom, der mittels $CaCl_2$, KOH und P_2O_5 getrocknet wird, durch die Apparatur geleitet. Der Kolbenhals trägt als Rückflußkühler eine von Wasser durchflossene Bleischlange, um sublimierendes Triphosphornitrilchlorid hier niederzuschlagen. Gaseinleitungsrohr und Destillationsrohr werden durch je eine lange wasserdurchflossene Bleischlange gekühlt. Der kupferne Rundkolben wird langsam im Ölbad auf 13o erhitzt und zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Alle 15 Minuten wird die Bleischlange des Kolbenhalses geleert und diese Stelle mit einer Bunsenflamme erhitzt, um dorthin sublimiertes Triphosphornitrilchlorid wieder hinunterzuschmelzen. Nachdem das Ölbad gegen ein Salzbad ausgewechselt ist, steigert man die Temperatur allmählich auf 18o°. Diese Temperatur wird 15 bis 2o Stunden konstant gehalten. Zuerst wird noch einige Male das sublimierte Triphos-

phornitrilchlorid abgeschmolzen; später kann dies ganz fortfallen, da - wie die Vorversuche gezeigt haben - das vom Rückflußkühler kondensierte flüssige Reaktionsprodukt das sublimierte Triphosphornitrilchlorid mit herunterlöst. Das Kühlrohr wird jetzt vom Kolbenhals entfernt und die Temperatur sehr langsam und successive auf 200° , 220°, 240° und schließlich auf 320° gesteigert. Nach 110 bis 120 Stunden ist der Versuch beendet.Der Versuch wird mit einem zweiten gleich großen Ansatz anschließend nochmals durchgeführt. Nunmehr wird die Verbindung des Reaktionskolbens mit dem Kondensationsgefäß gelöst, in den als Kondensationsgefäß dienenden kupfernen Destillierkolben ein blanker kupferner Thermometereinsatz eingesetzt und das kondensierte Produkt fraktioniert destilliert.

Die erste Destillation des Reaktionsproduktes hat nur den Zweck, die Flüssigkeit von ev. fester Substanz zu trennen und dabei die ungefähren Siedepunkte festzustellen. Die Substanz beginnt bei etwa 62° zu sieden; ein scharfer Haltepunkt ist bei 105°: Gesamtausbeute nach der ersten Destillation: 18,2 g (aus 50 g Triphosphornitrilchlorid und 200 g Bleifluorid).

Dieses erste Destillat wird nun erneut in einem blanken Kupferkolben destilliert, wobei in 3 Fraktionen getrennt wird. Zur besseren Fraktionierung wird der Kolbenhals noch mit einer Kühlschlange aus Blei versehen.

An Ausbeuten werden erhalten:

1. Fraktion	62°	- 100°	:	3,7 g
2. Fraktion	100°	- 110°	:	5,2 g
3. Fraktion	110°	- 161°	:	6,1 g
		Gesamtmenge	:	15,0 g.

Jede der erhaltenen Fraktionen wird jetzt für sich weiter durch Destillation gereinigt:

Fraktion 62° - 100°. Aufgefangen wird nur der Teil, der zwischen 91° und 95° siedet. Die Ausbeute beträgt 1,9 g. Zur endgültigen Reinigung wird diese Fraktion nochmals destilliert, wobei nur der bei 94° siedende Anteil aufgefangen wird. Ausbeute: 1,1 g.

Die mit der Substanz vom Siedepunkt 94° durchgeführten Cl-Bestimmungen ergeben:

0,2670 g, 0,2276 g Sbst.; 2,62 ccm, 2,39 ccm n/10 $AgNO_3$.

Gef.: 3,48% Cl. 3,72% Cl.

Die Substanz wird durch geringe Mengen Cl-haltiger Produkte verunreinigt sein. Das Gemisch wird zur Reinigung in ein scharf getrocknetes Rohr, welches an beiden Enden birnförmig erweitert ist, eingeschmolzen. Die Substanz wird in einer Erweiterung festgefroren, dann wird das Rohr umgekehrt und bei +4° einige Zeit stehen gelassen. In der unteren Erweiterung sammelt sich eine Flüssigkeit, in der oberen bleiben prismatische Kristalle zurück. Von beiden Teilen wird eine Cl-Bestimmung ausgeführt:

Hochschmelzende Substanz (Kristalle):

0,1020 g Sbst. 3,55 ccm n/10 $AgNO_3$.

Gef.: 12,34% Cl

(wahrscheinlich liegt hier noch ein Gemisch vor)

Tiefschmelzende Substanz (Flüssigkeit):

0,1280 g Sbst.: 0,03 ccm n/10 $AgNO_3$.

Gef.: Cl. ist nur noch in Spuren vorhanden.

Molekulargewichtsbestimmung der tiefschmelzenden Substanz (Gefrierpunkterniedrigung in Benzol):

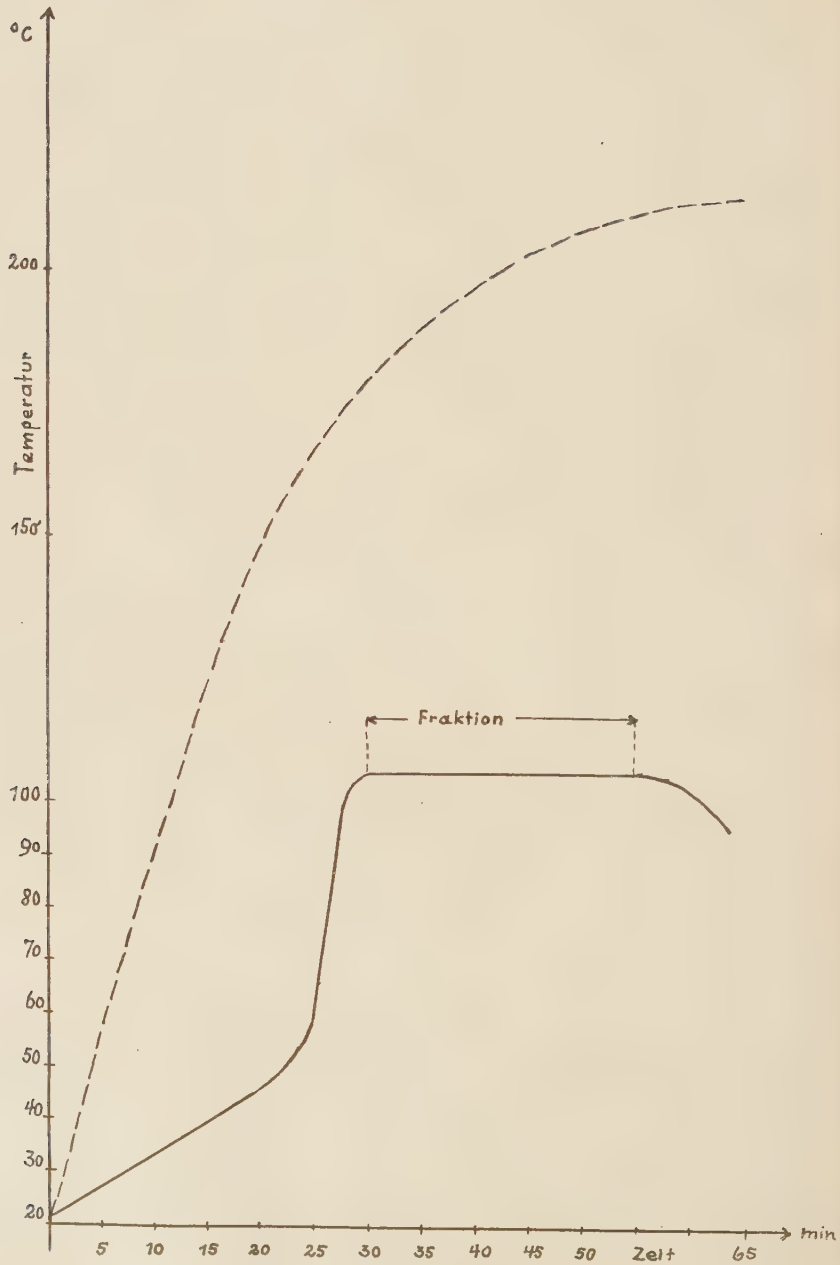
0,1622 g Sbst.: in 8,40 g Benzol: $\Delta = 0{,}293°$

Gef.: M = 338.

wahrscheinliche Verbindung: $(PNF_2)_4$,

Ber.: M = 332,11.

Die Fraktion von 100°- 110° wird auf die gleiche Weise wie die vorherige Fraktion durch Destillation gereinigt. Bei der ersten Destillation wird der zwischen 104° und 105° übergehende Anteil aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 4,8 g. Die so erhaltene Substanz wird nun zum letzten Mal destilliert, und dabei wird nur der bei konstant 105° übergehende Anteil aufgefangen. (Destillationskurve Fig.3) Ausbeute: 4,5 g.



Figur 3.

---- Badtemperatur

Fraktion vom Siedepunkt 1o5°.
(Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid).

Analyse:

Die Bestimmung von Cl, N und P erfolgt wie beim Triphosphornitrilchlorid angegeben. Das Fluor wird diesmal nicht nach PENFIELD bestimmt, sondern nach einer von ALLEN und FURMAN [1] angegebenen Methode als Tri-phenyl -zinn-fluorid, das erstmalig von KRAUSE und BECKER [2] dargestellt und untersucht worden ist. Als Fällungsreagenz dient Tri-phenyl-zinn-chlorid , das am besten nach den Angaben von KOZESCHKOW[3] durch Erhitzen von Tetraphenylzinn mit Zinn-(IV)-chlorid gewonnen wird. Voraussetzung für die Anwendung der Methode ist, daß die Verseifungsprodukte der Phosphornitril-chlor-fluoride mit Triphenyl-zinn-chlorid in alkoholischer Lösung allein einen Niederschlag des sehr schwer löslichen Triphenyl-zinn-fluorides geben. Um dies zu prüfen,wird zunächst das Verhalten der Verseifungsprodukte des Tri-phosphornitrilchlorides gegenüber dem Fällungsreagenz untersucht: o,2713 g Triphosphornitrilchlorid wird mit 25 ccm normalem alkoholischem Ätznatron erwärmt, bis alles verseift ist. Die alkalische Lösung wird mit doppelt normaler Schwefelsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und dann so viel 96 %iger Alkohol hinzugegeben , bis die Lösung in bezug auf Alkohol 7o bis 8o %ig ist. Die Lösung wird bis nahe zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit einer heißen 1 %igen alkoholischen Lösung von 2,o g Triphenylzinnchlorid langsam versetzt. Man läßt unter Umrühren abkühlen und dann noch 24 Stunden stehen. Vor dem Abfiltrieren stellt man eine Stunde in Eis, filtriert dann durch einen bei 11o° getrockneten und gewogenen Goochtiegel. Zuerst wird das überschüssige Fällungsmittel mit Alkohol ausgewaschen, danach die durch den Alkohol ausgefällten anorganischen Salze (NaCl, Na_2SO_4 u.a.) mit Wasser; es wird kurz mit Alkohol und Äther nachgewaschen, im Trockenschrank bei 11o° konstant getrocknet und

1) Allen u.Furman: J.am.chem.Soc.54, 4625 (1932).
2) Krause u.Becker: B.53, 183 (192o).
3) K.A.Kozeschkow: u.Mitarb.: B.67,1348 (1934).

gewogen. Auswage: o,oool g. Danach geben die Verseifungsprodukte des Phosphornitrilchlorids mit Triphenyl-zinn-fluorid keine nennenswerte Fällung, so daß dieses Reagenz zur Fluorbestimmung in den Phosphornitrilfluoriden verwendet werden kann.

Um die Genauigkeit der Methode festzustellen, wird in einer titrierten Menge wässeriger Fluorwasserstoffsäure der Fluorgehalt bestimmt:

Verbrauch an n/lo KOH : 17,53 ccm
daraus berechnete Menge F : o,o333 g

Die so neutralisierte Lösung wird zur Fluorbestimmung, wie oben beschrieben, verwendet. Gefunden werden o,6474 g $(C_6H_5)_3SnF$ entsprechend o,o334 g F.

Die Übereinstimmung ist gut; die Methode läßt sich verwenden, nur ist darauf zu achten, daß nicht zu große Auswagen auftreten.

Analyse der Substanz.

o,1202 g, o,[illegible] g Sbst.: o,7346 g, o,5539 g $(C_6H_5)_3SnF$
o,2364 g, o,2532 g Sbst.; 12,87 ccm, 13,82 ccm n/lo $AgNO_3$; 25,79 ccm, 27,47 ccm n/lo HCl;
o,2893 g, o,3o99 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber.:		Gef.:		
33,99% P		34,1o% P ,	34,1o% P
15,35% N		15,28% N ,	15,2o% N
19,43% Cl		19,3o% Cl,	19,35% Cl
31,23% F		31,49% F ,	31,33% F.

$P_4N_4Cl_2F_6$

Molekulargewichtsbestimmung des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid.

(Gefrierpunkterniedrigung in Benzol).

o,1ool g, o,1998 g, o,32o2 g, Sbst. in 16,o3 g Benzol
Δ = o,o89°, o,175° , o,282°.

$P_4N_4Cl_2F_6$:

Ber.: M = 365 ; Gef.: M = 359
365
363

Um zu prüfen, ob die gefundenen Molekulargewichte absolut zuverlässig sind, werden mit Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid Parallelbestimmungen ausgeführt:

Molekulargewichtsbestimmung von $(PNCl_2)_3$.

(Gefrierpunkterniedrigung in Benzol).

0,4173 g, 0,4824 g, 0,5955 g Sbst. in 16,54 g Benzol
Δ = 0,373°, 0,435°, 0,531°
$(PNCl_2)_3$:

Ber.: M = 348; Gef.: M = 346
343
347

Molekulargewicht des $(PNCl_2)_4$.

(Gefrierpunkterniedrigung in Benzol)

0,0550 g , 0,1707 g , 0,2357 g Sbst. in 15,17 g C_6H_6
Δ = 0,040° , 0,125° , 0,171° .
$(PNCl_2)_4$:

Ber.: M = 464; Gef.: M = 464
461
465

Es ergeben sich ausgezeichnete Werte , so daß an der Richtigkeit der für das Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid gefundenen Molekulargewichte nicht zu zweifeln ist.

Bestimmung der Dampfdichte des Tetraphosphor-nitril-dichlor-hexafluorid.

Angewendet wird das Verfahren von V. MEYER. Ein Glasapparat ist nicht verwendbar, statt dessen wird in einem Apparat aus Elektronmetall gearbeitet. Um den Apparat zu reinigen, wird er zuerst mit einer Bunsenflamme trocken erhitzt, mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgekocht , und in einem trockenen Luftstrom abgeheizt. Die Wägegefäße für die Substanz sind ebenfalls aus Elektronmetall. Sie werden ebenso gereinigt und getrocknet wie die Apparatur. Der Stopfen des Wägegefäßes ist mit einem dünnen spiralig gewundenen Platindraht an dem Verschluß des Apparates befestigt,

so daß beim Lösen der Haltevorrichtung nur der Unterteil des Wägegefäßes mit der Substanz in die Birne fällt.
Die Dampfdichte D berechnet sich nach der Formel

$$D = \frac{a \cdot p_o \cdot T}{p.v.273,2} \quad ,$$

das Molekulargewicht:

$$M = \frac{a \cdot p_o \cdot T.V}{p.v.273,2} \quad ,$$

In den Formeln bedeutet:

D	die Dampfdichte,
a	die Einwage an Substanz,
p_o	den Normaldruck,
T	die absolute Temperatur,
M	das Molekulargewicht,
V	das Molvolumen der Gase,
p	den abgelesenen Druck und
v	das abgelesene Luftvolumen.

Zuvor werden einige Testbestimmungen mit gereinigtem Toluol gemacht:

1.) Heizbad: Xylol (Badtemperatur: ~ 140°)
o,2912 g Toluol : 75,8 ccm (22,2°; 753 mm)
Gef.: D = o,oo4 193 ; M = 94

2.) Heizbad: Tetralin (Badtemperatur: 207°)
o,2701 g Toluol: 67,8 ccm (22,4°; 753 mm)
Gef.: D = o,oo4 35o ; M = 97
$C_6H_5 \cdot CH_3$
Ber.: M = 92 Gef.: 1) M = 94
2) M = 97

Dampfdichte des $P_4N_4Cl_2F_6$:

1.) Heizbad: Xylol (Badtemperatur : 140°)
o,29o5 g, o,2381 g Sbst.: 16,9 ccm (22,9°; 754 mm), 16,o ccm (22,7°; 754 mm).
Gef.: D = o,o16 192 ; M = 363
D = o,o16 246 ; M = 364

2) Heizbad: Tetralin (Badtemperatur 207°).
0,3267 g, 0,2553 g Sbst.; 26,9 ccm (22,3°; 752 mm), 19,2 ccm (22,4°; 752 mm).
Gef.: D = 0,013 276 ; M = 297
D = 0,013 401 ; M = 300

3) Heizbad: Diphenylamin (Badtemperatur 302°).
0,2500g, 0,3350 g Sbst.; 29,7 ccm (24,0°; 752 mm), 40,2 ccm (24,0°, 752 mm).
Gef.: D = 0,009 251 ; M = 207
D = 0,009 158 ; M = 205

Zusammenstellung:

Badtemp.	Dampfdichten gefunden	Mittelwert:	Molekulargewichte gefunden:	Mittelw.
140°	0,016 192 0,016 246	0,016 219	363 364	363,5
207°	0,013 276 0,013 401	0,013 338	297 300	298,5
302°	0,009 251 0,009 158	0,009 205	207 205	206

Die graphische Darstellung (Fig.2 S.19) zeigt die Änderung der Mittelwerte von Dampfdichte bezw. Molekulargewicht mit steigender Temperatur.

Bestimmung des Schmelzpunktes von $P_4N_4Cl_2F_6$.

Die Substanz wird in eine äußerst dünnwandige Kapillare eingeschmolzen und in einem Kältebad aus fester Kohlensäure und Alkohol erstarren lassen und dann in den Schmelzpunktapparat gebracht. Als Badflüssigkeit dient eine auf -20° bis -25° vorgekühlte gesättigte Chlorkalzium-Lösung , deren Temperatur in etwa einer Minute um 1° steigt (was man durch Nähern oder Entfernen eines Kältebades aus fester Kohlensäure und Alkohol in der Hand hat). So ergibt sich für die Substanz ein Schmelzpunkt von

-12,4° bis -12,1°.

Reines Benzol (durch Destillation und öfteres Ausfrieren vorbehandelt) schmilzt in diesem Bad bei +5,5° bis +5,7° .

Bestimmung des Siedepunktes von $P_4N_4Cl_2F_6$.

Angewendet wird das Verfahren von SMITH und MENZIES [1].

Um das Funktionieren der Apparatur zu prüfen, werden zunächst Tensionsmessungen an Toluol vorgenommen, wobei konzentrierte Schwefelsäure als Heizflüssigkeit verwendet wird:

Tensionsmessungen an Toluol:

P_1	P_2	P_3	P	log P	t	T	1/T o,oo
245,o	46,o	6,o	251,o	2.4oo	74,7	347,9	2874
297,o	46,5	6,o	3o3,o	2,481	8o,2	353,4	283o
364,o	46,5	6,o	37o,o	2.568	86,6	359,8	2779
454,o	47,o	6,o	46o,o	2.663	93,5	366,7	2727

P_1 = am Manometer abgeleser Druck in mm
P_2 = Schwefelsäuresäule in mm
P_3 = p_2 umgerechnet in mm Hg
P = Gesamtdruck in mm Hg
t = jeweils abgelesene Siedepunkte in °C
T = die Siedepunkte in absoluten Temperaturgraden.

Der rechnerischen Auswertung wird folgende Dampfdruckgleichung zugrunde gelegt:

$$\log P = a - b\frac{1}{T}$$

Die Konstanten a und b ergeben sich aus der beobachteten Dampfdruck-Temperatur-Funktion.

$$\log P = 7{,}525 - 1783\,\frac{1}{T}$$

Daraus berechnet sich der Siedepunkt bei 76o mm:

$$T = 383{,}9$$
$$t = 11o{,}7^{\circ}C$$

Zur graphischen Auswertung wird die logarithmische Druck-Temperatur-Kurve gezeichnet und ihr Schnittpunkt mit der Geraden log P = 2.881 (d.i. P = 76o) ermittelt (s.Fig.1 S.15).

---

1) Smith und Menzies: Am.32,9o7 (191o).

Die $\frac{1}{T}$ -Koordinate des Schnittpunktes ist:

$$\frac{1}{T} = 0{,}00260\,4$$
$$T = 384{,}0$$
$$t = 110{,}8^{\circ}C.$$

Aus LANDOLT-BÖRNSTEIN[1] werden folgende Tensionswerte für Toluol entnommen:

1 atm.	110,7°C
0,533 atm.	89,7°C
0,202 atm.	62,0°C

Die Werte passen gut in die gezeichnete Dampfdruckkurve hinein.

Molekulare Verdampfungswärme des Toluols:

Berechnet aus obiger Gleichung: $K = 8\,179$ cal.

Trouton'sche Konstante des Toluols:

$= K/Ts$ 21,27

Siedepunkt-Bestimmung des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid.

P_1	P_2	P_3	P	log P	t	T	1/T o,oo
152,8	42,5	2,8	155,6	2.192	60,3	333,5	2999
193,2	42,5	2,8	196,0	2.292	66,2	339,4	2945
226,4	41,0	2,7	229,1	2.360	70,4	343,6	2910
287,3	41,0	2,7	290,0	2.462	76,8	350,0	2857

Als Heizflüssigkeit dient Paraffinöl.

Die Bezeichnungen haben die gleiche Bedeutung wie oben, nur p_2 stellt diesmal die Höhe einer Paraffinölsäule in mm dar.

1) Landolt-Börnstein: 5.Aufl. Eg 11b, 1308.

Die rechnerische Auswertung führt zu folgender Dampfdruckgleichung:

$$\log P = 7{,}921 - 1911 \cdot 1/T$$

Daraus berechnet sich der Siedepunkt:

$$T = 379{,}0$$
$$1 = 105{,}8^{\circ}C$$

Die graphische Auswertung (Fig.1 S.15) liefert:

$$1/T = 0{,}002637$$
$$T = 379{,}2$$
$$t = 106{,}0^{\circ}C.$$

Molekulare Verdampfungswärme des $P_4N_4Cl_2F_6$:

Berechnet aus obiger Gleichung: $\lambda = 8746$ cal.

Trouton'sche Konstante für $P_4N_4Cl_2F_6$:

$$\lambda/T_s = 23{,}07$$

Dichtebestimmung des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid

(nach der Pyknometer-Methode)

Eichung des Pyknometers:

1.	Gewicht des Pyknometers leer: (bei 13,5° und 761,0 mm)	13,7924 g
2.	Gewicht des Pyknometers mit Quecksilber: (bei 13,5° und 761,0 mm)	24.8776 g
	Gewicht des Quecksilbers:	11,0852 g
	reduziert auf den leeren Raum:	11,0846 g

Zur Prüfung des Pyknometers wird erst die Dichte des gereinigten Benzols bestimmt.

3.	Gewicht des Pyknometers mit Benzol: (bei 13,5° und 761,0 mm)	14,5155 g
	Gewicht des Benzols:	0,7231 g
	reduziert auf den leeren Raum:	0,7239 g

Dann ist die Dichte des Benzols d nach folgender Gleichung:

$$d = g \cdot D/G.$$

g = Gewicht des Benzols
D = Dichte des Quecksilbers bei 13,5° = 13,5622 [1]
G = Gewicht des Quecksilbers

d = o,8857 (13,5°)

Entnommen aus Landolt-Börnstein:

$d_{13,5/4}$ = o,8856.

Dichte des Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid

4. Gewicht des Pyknometers

+ Sbst.:	15,3286 g
(bei 13,5° und 761,o mm)	
Gewicht der Substanz:	1,5312 g
reduziert auf den leeren Raum:	1,5319 g

Die Dichte d_x der Substanz ist nach der Gleichung:

$$d_x = g \cdot D/G$$

(Bezeichnungen wie oben)

$$d_x = 1,8742 \quad (13,5°)$$

Molvolumen von $P_4N_4Cl_2F_6$, $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$.

$P_4N_4Cl_2F_6$: V = M/s = 194,76 ccm

$(PNCl_2)_3$: V = M/s = 175,66 ccm

$(PNCl_2)_4$: V = M/s = 212,73 ccm

V = Molvolumen,
M = Molekulargewicht,
d = Dichte. [2].

---

1) Landolt-Börnstein: 5.Aufl.

2) Die Dichten des $(PNCl_2)_3$ (s = 1,98) und des $(PNCl_2)_4$ (s = 2,18) sind entnommen: Dumont: Dipolmessungen, Diss. Bonn 1935.

Umsatz von Phosphornitril-Kautschuk mit Bleifluorid.

Der Phosphornitril-Kautschuk wird nach K.H.MEYER[1] durch 8 Stunden langes Erhitzen von 5 g Triphosphornitrilchlorid in einer evakuierten Glasampulle im Diphenylaminbad erhalten. 4 g des erhaltenen Kautschuks werden in kleine Stückchen zerteilt, zerfasert und mit 14 g Bleifluorid innigst durch Kneten gemischt. Die Mischung wird in den Reaktionskolben (Apparatur wie im I. Vorversuch) eingefüllt und dann erst im Kohlendioxydstrom intensiv getrocknet. Dann wird das Gemisch im Sandbad langsam innerhalb einer Stunde auf 400° bis 420° (im Sandbad gemessen) erhitzt. Bei 350° zeigen sich im Kolben feine Nebel, die bei 400° schon reichlich Flüssigkeitströpfchen liefern. Die Temperatur wird 5 Stunden auf 420° gehalten und dann auf 540° gesteigert. Dabei wird der Kolben stark angeätzt. Die Vorlage enthält eine schwach trübe Flüssigkeit mit einigen nadeligen Kristallen(1,3 g). Der Kolbenrückstand ist bröckelig und enthält keine kautschukartigen Teile mehr.

Umsatz von Triphosphornitrilchlorid mit Silberfluorid.

Das nach RUFF[2] dargestellte Silberfluorid wird in kleinen Portionen rasch gepulvert und im Platintiegel bei 300° im CO_2-Strom nachgetrocknet. Das Silberfluorid ist gelbbraun und wird im dunklen Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd p.a. aufgehoben.

5 g Tri-phosphornitrilchlorid und 22 g Silberfluorid werden durch Schütteln innig gemischt und dann in die gut getrocknete Apparatur (die gleiche wie beim Versuch mit Zinkfluorid) eingefüllt, welche dann zugeschmolzen wird. Langsam wird das Graphitbad erwärmt. Bei etwa 125° läuft die Substanz zu einer Schmiere zusammen. Bei etwa 160° entwickelt sich ein weißer Rauch.

---

1) K.H.Meyer u.Mitarb.: Helv.19,930 (1936)
2) Ruff: Fluor 1920, S.37.

Die Reaktion wird immer heftiger, so daß die Wärmequelle entfernt werden kann. Die Reaktion wird schließlich so heftig, daß ohne äußere Wärmezufuhr ein weißer Dampf in den Kupferkolben übergeht. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, werden die Reste des Reaktionsproduktes in den Kupferkolben überdestilliert.

Zur Fraktionierung wird der Kupferkolben im Paraffinbad auf 150° bis 155° erwärmt. Dabei destilliert eine farblose klare Flüssigkeit ab. Das Destillat wird in 3 Kupferfläschchen aufgefangen. Dann wird die Temperatur auf 190° gesteigert und das Destillat in einem 4. Fläschchen aufgefangen. Im Fraktionskolben bleibt eine Flüssigkeit zurück, die beim Ausgießen erstarrt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus hochsiedendem Ligroin schmilzt das Produkt bei 112° bis 113°. Es ist mit Triphosphornitrilchlorid identisch. Beim Öffnen der Vorlage entweicht ein weißer Nebel von stechendem Geruch. Offenbar ist das Destillat durch gelösten Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff verunreinigt, da der Inhalt der Fläschchen an der Luft schwach raucht. Die Ausbeute beträgt ungefähr: 0,8 g.

Analyse des Reaktionsproduktes.

0,1720 g, 0,1614 g, 0,1533 g Sbst.; 11,10 ccm n/10 $AgNO_3$, 0,0669 g AgCl, 0,0624 g AgCl; 15,78 ccm, 13,96 ccm, 12,20 ccm n/10 HCl; 0,1834 g, 0,2090 g, 0,1999 g $Mg_2P_2O_7$.

0,2734 g Sbst.: 0,1741 g CaF_2; 0,3038 g $CaSO_4$.

Zusammenstellung:

1	2	3	4
29,71% P 12,85% N 22,88% Cl	36,08% p 12,11% N 10,72% Cl	36,33% P 11,15% N 10,07% Cl	- -
			31,00% F (31,02% F)

Die Substanz aus Vorlage 1 kann dem Atomverhältnis nach : P : N : Cl = 3,0 : 2,9 : 2,0 die Verbindung $P_3N_3Cl_2F_4$ sein, die allerdings noch verunreinigende Beimengungen enthält (SiF_4, H_2F_2 ?).

Umsatz von Tri-phosphornitrilchlorid-Dampf mit Silberfluorid.

1. Versuch.

In dem vorderen Teil eines Kupferrohres von 1 cm lichter Weite befindet sich ein etwa 1o cm langes Kupferschiffchen mit 1,56 g Triphosphornitrilchlorid. Dieser Teil des Rohres befindet sich in einem kleinen Asbestofen, der auf 125° erhitzt werden kann. Die nächsten 3o cm des Kupferrohres sind mit einer Mischung von 8 g trockenem, feingekörnten Silberfluorid und Kupferspänen gefüllt. Dieser Rohrteil liegt in einem elektrischen Röhrenofen und wird auf 18o° bis 2oo° erhitzt. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen. An das letzte Stück des Kupferrohres, welches mit Hilfe einer Bleischlange gekühlt wird, ist mit Siegellack ein gläserner Vorstoß angesetzt, der in ein Saugröhrchen mündet. Letzteres ist mit einem Phosphorpentoxydrohr versehen. Vor der Füllung des Rohres werden alle Kupferteile im getrockneten Wasserstoffstrome reduziert und die ganze Apparatur getrocknet. Dann wird das Gemisch von Silberfluorid und Kupferspänen sowie das Schiffchen mit dem Tri-phosphornitrilchlorid in das Rohr eingeführt. Der Wasserstoff wird durch Stickstoff verdrängt, da Wasserstoff bei 18o° schon Silberfluorid reduziert. Während des Versuchs wird ein scharf getrockneter sauerstoff-freier Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Zuerst wird der elektrische Ofen auf 18o° bis 2oo° erhitzt und dann der Asbestofen auf 125°. Etwa 2 Stunden danach zeigen sich am Ende des Kupferrohres die ersten Flüssigkeitstropfen. Nach etwa 2 Tagen setzen sich im Vorstoß Kristalle fest. Der Versuch wird abgebrochen. Die Ausbeute an flüssigem Produkt beträgt o,3 g. Im Reaktionsprodukt kann mit Silbernitrat Chlor nachgewiesen werden.

Die im Vorstoß angesetzten Kristalle schmelzen nach einmaligem Sublimieren bei 42° bis 43°. Sie haben einen sehr hohen Dampfdruck: sie verflüchtigen sich an der Luft und im Vakuumexsikkator. Qualitativ kann in ihnen Cl, F, P und N nachgewiesen werden.

2. Versuch:

In der Annahme, daß ein doppelter Silberfluoridüberschuß zu klein sei, wird der neue Versuch mit einem dreifachen Silberfluoridüberschuß ausgeführt. Es wird in der gleichen Apparatur wie in Versuch 1 gearbeitet. 1,43g Tri-phosphornitrilchlorid wird mit 13,3g Silberfluorid umgesetzt. Schon nach ungefähr 2 Stunden haben sich etwa 0,75 ccm (ca. 1,1 g) einer farblosen leichtbeweglichen Flüssigkeit in der Vorlage angesammelt. Gegen Ende des Versuches zeigen sich im Vorstoß wieder einige Kristalle. Beim Einstellen der Vorlage in eine Eis-Kochsalz-Mischung bilden sich Kristalle in der Flüssigkeit. Trennt man Flüssigkeit und Kristalle, so schmelzen diese und können in einer Kältemischung nicht mehr zum Kristallisieren gebracht werden, wahrscheinlich infolge von Unterkühlungseffekten. Die im Vorstoß gefundenen Kristalle werden durch Sublimation gereinigt; ein Teil sublimiert bei 60° bis 63°; diese Kristalle schmelzen scharf bei 48°. Der Rückstand sublimiert nicht und schmilzt nicht unter 225°.

Es wird eine Cl-Bestimmung mit dem Inhalt der Vorlage ausgeführt:

0,1751 g Sbst. : 17,57 ccm n/10 $AgNO_3$.

Gef.: 35,88 % Cl.

Es könnte hier eine Verbindung $P_3N_3Cl_3F_3$ vorliegen mit 35,64 % Cl.

3. Versuch:

Das Reaktionsprodukt von Versuch 2 wird in diesem Versuch weiter mit Silberfluorid umgesetzt : 0,66 g Sbst. mit 13 g Silberfluorid in der gleichen Apparatur wie oben. In der gekühlten Vorlage sammelt sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit an. Diese verdampft schon bei Temperaturen wenig über 0° und geht dabei für die nähere Untersuchung verloren.

Die Versuche haben gezeigt, daß auf diese Weise eine Fluorierung möglich ist. Da die Verdampfungstemperatur für das Phosphornitrilchlorid niedrig gehalten wird und die Reaktion gemäßigt ohne Überhitzung

stattfindet , tritt die Polymerisation ohne Zweifel sehr zurück, so daß die Ausbeuten an Fluorierungsprodukten , wie Versuch 2 zeigt, recht gut sind. Es wird nun versucht, durch Verlängerung der Silberfluoridschicht die Fluorierung weitgehender zu gestalten.

4. Versuch:

Ein Stickstoffstrom wird mit alkalischer Pyrogallollösung von Resten Sauerstoffs befreit und dann in einer Trockenapparatur durch Kalipillen und Phosphorpentoxyd weitestgehend getrocknet. Dann tritt er durch ein im Kupferrohr eingeschliffenes Glasrohr in die vollkommen reduzierte Kupferapparatur. Der erste Rohrteil von ungefähr 15 cm Länge und einer lichten Weite von 18 mm nimmt ein blankes Kupferschiffchen mit 1o,65 g Tri-phosphornitrilchlorid auf. Dieser Rohrteil liegt in einem kleinen Asbestöfchen, das durch Gasheizung auf 125° erhitzt werden kann. Der über das Schiffchen streichende Stickstoffstrom beladt sich mit dem Dampf des Tri-phosphornitrilchlorids und tritt in den Reaktionsraum ein. Dieser ist ein sorgsam reduziertes Kupferrohr von etwa 15 mm lichter Weite, das eine lose, ebenfalls reduzierte Kupferspirale enthält. In die Zwischenräume der Kupferspirale sind ca 7o g (das sind etwa die dreifache, zur vollständigen Fluorierung des $(PNCl_2)_3$ erforderliche Menge) sehr fein gekörntes, vollkommen trockenes Silberfluorid eingefüllt. Der 5o cm lange Reaktionsraum wird in einem elektrischen Ofen auf 18o° bis 2oo° erhitzt. Ungefähr 1o cm Kupferrohr (ohne jede Füllung) ragen aus dem Ofen heraus. Daran ist ein gläserner Vorstoß mit Siegellack angekittet. Damit die Dichtung nicht erweicht, wird das Ende des Kupferrohres von einer mit Wasser durchflossenen Bleischlange gekühlt. Der Vorstoß ist mit einem Schliff in einem mit Wasserstoff reduzierten Kupferkolben eingepaßt. Der Kupferkolben steht in Eis, Das Fraktionierrohr des Kupferkolbens ist in eine Brühl'sche Vorlage eingeschliffen. Das Austrittsrohr für den Stickstoff ist durch ein Phosphorpentoxydrohr gegen eindringende Feuchtigkeit geschützt. Während des Versuches können im gläsernen Vorstoß keinerlei Flüs-

sigkeitströpfchen wahrgenommen werden. Im gekühlten Kupferkolben sammelt sich eine Flüssigkeit an. Der dieser Flüssigkeit eigene Geruch konnte auch am Ende der Apparatur, hinter dem Phosphorpentoxydrohr, wahrgenommen werden. Jedes Mal,wenn der Versuch über Nacht unterbrochen wird, zeigt sich im gläsernen Vorstoß ein weißer Körper, der aber bald nach erneutem Anheizen der Apparatur langsam verschwindet. Versuchsdauer 4o Stunden.

Es werden ca 4 ccm (etwa 6,4 g) einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit im Kupferkolben erhalten.

5. Versuch:

Da im vorherigen Versuch wahrscheinlich niedrig siedende Bestandteile des Reaktionsproduktes nicht kondensiert worden sind, soll nun das Reaktionsprodukt bei -12o° kondensiert werden. Die Reaktion wird in der gleichen Apparatur wie in Versuch 4 - mit 1o,44 g Triphosphornitrilchlorid und ca 7o g Silberfluorid gemischt mit Kupferspänen - vorgenommen. Das Reaktionsprodukt wird in einer Gasfalle, die mit Siegellack an das Reaktionsrohr angekittet ist , bei -12o° kondensiert (durch ein flüssiges Luft-Petroläther-Bad). Die Geschwindigkeit des Stickstoffstromes wird nicht zu schnell gewählt; in 74 Stunden ist alles Ausgangsprodukt verbraucht. Nun wird die Verbindung zwischen der Gasfalle und dem Kupferrohr durchgeschmolzen. Das Reaktionsprodukt wird im Hochvakuum in einer Glasapparatur fraktioniert.

Die Gasfalle wird in einem Wasserbad langsam steigend auf eine Temperatur von 85° erwärmt. Dabei steigt der Gasdruck auf 2oo mm Hg. Das Gas wird in der Vorlage 1 kondensiert, bis der Gasdruck wieder gleich Null geworden ist. Die Analyse des Rückstandes in der Gasfalle ergibt:

o,3589 g Sbst.: 31,84 ccm n/1o $AgNO_3$, 3o,75 ccm n/1o HCl, o,3561 g $Mg_2P_2O_7$.

Gef.: 31,46% Cl 12,oo% N 27,64% P.

Im Analysengang befindet sich ein Kieselsäurenieder-derschlag, der wahrscheinlich von etwas SiF_4 herrührt.

P : N : Cl = 1 : o,96 : o,993.

Die Vorlage 1 wird im Hochvakuum langsam auf 3o° erwärmt und das Verdampfte in der Vorlage 2 kondensiert bis der Druck wieder o mm beträgt.

Analyse des Inhaltes der Vorlage 1:

o,2982 g Sbst.: 16,4o ccm n/1o $AgNO_3$, 3o,46 ccm n/1o HCl, o,3386 g $Mg_2P_2O_7$.

Gef.: 19,5o% Cl 14,3o% N 31,63% P.

P : N : Cl = 1 : 1 : o,537.

Aus der Vorlage 2 wird der bei Zimmertemperatur (2o°) siedende Teil abdampfen lassen und in der Vorlage 3 kondensiert.

Analyse des Inhaltes aus Vorlage 2 :

o,4ooo g Sbst.: 21,1o% ccm n/1o $AgNO_3$, 36,52 ccm n/1o HCl, o,4398 g $Mg_2P_2O_7$.

Gef.: 18,73% Cl 12,79% N 3o,62% P

P : N : Cl = 1 : o,92 : o,54.

Der Inhalt der Vorlage 3 wird langsam auf Zimmertemperatur (2o°) erwärmt. Die absiedenden Teile werden in der Vorlage 4 kondensiert. Der bei 2o° noch vorhandene Teil wird analysiert:

o,8314 g Sbst.: 3o,21 ccm n/1o $AgNO_3$, 89,22 ccm n/1o HCl, o,999o g $Mg_2P_2O_7$.

Gef.: 12,88% Cl 15,o2% N 33,48% P

P : N : Cl = 3,o : 2,98 : 1,oo .

Der Inhalt der Vorlage 4 ist durch fraktionierte Kristallisation in zwei Teile geteilt worden. Leider gehen beide infolge ihrer hohen Flüchtigkeit verloren.

Zusammenfassung:

Fraktion	Sp	%P	%N	%Cl
1	85°	27,64	12,oo	31,46
2	3o°-85°	31,63	14.3o	19,5o
3	2o°-3o°	3o,62	12,78	18,73
4	2o°	33,48	15,o2	12,88
5	< 2o°	-	-	-

Dem Atomverhältnis nach liegt in der Fraktion 1 die Verbindung $(NPClF)_x$, den Fraktionen 2 und 3 ein Gemisch und in der Fraktion 4 die Verbindung $P_3N_3ClF_5$ vor. Die für die betreffenden Verbindungen berechneten Prozentzahlen für Cl, N und P sind aber höher als die gefundenen. Wahrscheinlich sind die Substanzen durch Beimengungen - wie Siliziumtetrafluorid - verunreinigt.

Geschmolzenes Tri-phosphornitrilchlorid und Silberfluorid.

Das aus lo g Silbernitrat erhaltene Silberfluorid wird zuerst im Aluminiumblock bei 3oo° in Kohlensäure-Atmosphäre weitestgehend getrocknet. Dann wird die feingepulverte Substanz in einer Ampulle im Hochvakuum bei 18o° vollkommen getrocknet und eingeschmolzen.

4,5 g gut getrocknetes Tri-phosphornitrilchlorid werden in einem ca. 5o ccm fassenden scharf getrockneten Destillierkolben eingefüllt. Der Kolbenhals ist als Rückflußkühler ausgebildet. Der Rand des Halses ist mit einem Einfüllrohr verschmolzen, das bis an den Kolbenbauch reicht. Mit diesem Einfüllrohr wird die Ampulle mit dem Silberfluorid durch einen trockenen

Gummischlauch verbunden. Das Reaktionsgefäß wird in einem Sandbad langsam auf 180° (außen gemessen) erhitzt. In die Schmelze läßt man nun in kleinen Portionen das Silberfluorid aus der Ampulle hineinfallen. Jedesmal beginnt eine heftige Gasentwicklung, die den ganzen Kolben mit Dämpfen erfüllt. Das vorher in den Kolbenhals sublimierte Triphosphornitrilchlorid wird durch die sich kondensierende und abfließende Flüssigkeit wieder in den Kolben zurückgespült. Wenn alles Silberfluorid eingetragen ist , wird die Temperatur 4 Stunden lang auf 180° gehalten und dann langsam gesteigert. Schon bei 180° destilliert etwas Flüssigkeit in die Vorlage über;bei 200° bis 220° wird alles übergetrieben. Bei 240° treten im Kolben schon Flußsäurenebel auf; der Versuch wird als beendet betrachtet. In der Vorlage befinden sich 2,33 g des Fluoridgemisches.

L e b e n s l a u f .

Am 15. November 19o9 wurde ich, Hans Külkens, zu Remscheid als Sohn des Schmiedes Johann Külkens und seiner Ehefrau Elisabeth geb.Herrmann geboren. Ich bin Reichsdeutscher, arischer Abstammung, römisch-katholischen Bekenntnisses.

Von Ostern 192o bis Ostern 1929 besuchte ich die städtische Oberrealschule zu Remscheid , die ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einem halbjährigen praktischen Dienst in einem chemischen Laboratorium schrieb ich mich zum Wintersemester 1929/3o an der Universität Frankfurt/Main als Studierender der Chemie ein. Dort hörte ich in den Semestern WS 29/3o und SS 3o Vorlesungen über Chemie, Physik und Mathematik bei den Professoren J. von Braun, R.Schwarz, Wachsmuth und Magnus. Vom WS 193o/31 an besuchte ich die Universität zu Bonn und belegte dort Vorlesungen und Übungen in Chemie, Physik und Mineralogie bei den Professoren P. Pfeiffer , Dilthey , Wizinger, Rheinboldt, Schmitz-Dumont, v. Antropoff, Konen, Brauns. Das erste chemische Verbandsexamen legte ich im SS 1933, das zweite im SS 1935 ab. Dann begann ich die vorliegende Dissertation, die mit dem Ausgang des WS 1936/37 beendet wurde.

Vom WS 1935/36 bis WS 1936/37 war ich als Hilfsassistent in der anorganisch-analytischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Bonn tätig.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 19. April 1937.